

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI NAPOLI
“FEDERICO II”



FACOLTÀ DI INGEGNERIA

Dipartimento di Ingegneria dei Materiali e della Produzione

CORSO DI DOTTORATO DI RICERCA (XVIII CICLO)

IN

INGEGNERIA DEI MATERIALI

***Monitoraggio ed ottimizzazione dei processi di liquid
molding per la produzione di materiali compositi***

Tutor:

Ch.mo Ing.M.Giordano

Ch.mo Ing.V.Antonucci

Candidato:

Ing. Adriano Manferlotti

INDICE

INTRODUZIONE	4
---------------------	----------

PARTE PRIMA

STATO DELL'ARTE

1	PROCESSI DI PRODUZIONE DI MATERIALI COMPOSITI DI TIPO LIQUID MOLDING	8
1.1	<i>Processi LCM</i>	8
1.2	<i>Resin Transfer Molding</i>	9
1.3	<i>Resin Film Infusion</i>	15
1.4	<i>Vacuum Assisted Resin Transfer Molding</i>	17
2	PROCESSO DI IMPREGNAZIONE E PERMEABILITÀ DEL RINFORZO	22
2.1	<i>Modello del processo di impregnazione nel V.A.R.T.M.</i>	22
2.2	<i>Permeabilità e tecniche di misura</i>	27
2.2.1	<i>Tecnica di misura della permeabilità: Flusso unidirezionale</i>	28
2.2.2	<i>Tecnica di misura della permeabilità: Flusso radiale</i>	30
2.2.3	<i>Tecnica di misura della permeabilità: Flusso a compressione</i>	33
2.2.4	<i>Tecnica di misura della permeabilità: Metodo ad ultrasuoni</i>	39
2.2.5	<i>Tecnica di misura della permeabilità: Metodo del gas di prova</i>	41
2.2.6	<i>Tecnica di misura della permeabilità: Metodo dei sensori elettrici</i>	43
2.2.7	<i>Tecnica di misura della permeabilità: Metodo dei sensori EFW</i>	45

PARTE SECONDA

MATERIALI E METODI

3	MATERIALI E METODI	47
3.1.	<i>Fibre di carbonio</i>	47
3.2	<i>Resine epossidica hexcel rtm6</i>	50
3.3	<i>Materiali Ausiliari per la preparazione del sacco a vuoto</i>	51
3.4	<i>Differential scanning calorimetry (DSC)</i>	55
3.5	<i>Temperatura di transizione vetrosa</i>	57
3.6	<i>Gelificazione e vetrificazione</i>	57
3.7	<i>Reometria</i>	58
3.8	<i>Test di trazione</i>	64
3.9	<i>Sensore in fibra ottica</i>	65

PARTE TERZA

SPERIMENTAZIONE

4	CARATTERIZZAZIONE DELLA RESINA	68
4.1	<i>Caratterizzazione cinetica</i>	69
4.1.1	<i>Risultati sperimentali</i>	69
4.1.2	<i>Risultati da letteratura</i>	74
4.2	<i>Caratterizzazione reologica</i>	78
4.2.1	<i>Risultati sperimentali</i>	78
4.2.2	<i>Risultati da letteratura</i>	81
5	FABBRICAZIONE DI STRUTTURE PLANARI MEDIANTE PROCESSI DI TIPO LIQUID MOLDING	
5.1	<i>Produzione di strutture piane mediante Resin film Infusion</i>	86
5.2	<i>Produzione di strutture piane mediante V.A.R.T.M.</i>	89
5.2.1	<i>Materiali utilizzati e preparazione del sacco a vuoto</i>	89
5.2.1	<i>Specifiche di processo</i>	91
5.2.1	<i>Problematiche iniziali ed ottimizzazione del set-up</i>	92
5.3	<i>Caratterizzazione meccanica di laminati prodotti mediante V.A.R.T.M.</i>	97
6	MISURE SPERIMENTALI DI PERMEABILITA'	
6.1	<i>Misura di permeabilità mediantel'utilizzo di sensori in fibra ottica</i>	100
6.2	<i>Set-up di misura</i>	102
6.2.1	<i>Strumentazione Hardware</i>	102
6.2.1	<i>Software di misura</i>	103
6.3	<i>Caratterizzazione di un rinforzo in fibre di carbonio</i>	110
6.4	<i>Validazione del modello di impregnazione</i>	120
	CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI	122
	BIBLIOGRAFIA	125
	RINGRAZIAMENTI	129

Introduzione

Nel corso degli ultimi decenni i materiali compositi hanno acquisito una rilevanza sempre maggiore in svariati settori industriali tra i quali si ricordano ad esempio quelli aeronautico, aerospaziale ed automobilistico. In particolare, nell'ambito dei materiali compositi, grande interesse è stato suscitato da quelli a matrice plastica rinforzati da fibre di carbonio. Le caratteristiche per i quali i materiali compositi sono sempre più apprezzati riguardano l'elevato rapporto tra prestazioni e peso (caratteristiche specifiche) e la possibilità di progettare in anisotropia ovvero la possibilità di produrre manufatti con proprietà elevate nelle direzioni desiderate.

Le proprietà finali dei materiali compositi, oltre che alle specifiche dei materiali costituenti rinforzo e matrice, sono intrinsecamente legate ai processi di produzione. Esiste un'ampia varietà di processi per la realizzazione di strutture composite a matrice polimerica in funzione delle proprietà dei materiali di partenza e delle caratteristiche finali auspiccate.

Negli ultimi anni, un utilizzo sempre maggiore stanno assumendo le tecniche di produzione basate sull'infusione di preforme secche di rinforzo. In pratica, il materiale finale viene ottenuto a partire da film o fusi polimerici e rinforzi secchi in luogo dei ben più noti tessuti preimpregnati. Tali tecniche, più o meno differenti tra loro, sono comunemente chiamati processi LCM (Liquid Composite Molding).

Il rinforzo, adagiato direttamente in uno stampo, viene successivamente impregnato dalla fase polimerica che andrà a costituire la matrice, in seguito all'applicazione del vuoto e/o di una pressione ad una temperatura cui corrisponde un opportuno valore di viscosità del polimero. Tra i diversi vantaggi derivanti dall'utilizzo di questo tipo di tecniche vi è *in primis* la possibilità di un alto controllo sulle proprietà finali del pezzo. Un altro vantaggio sostanziale, questa volta di carattere economico, riguarda la possibilità di stoccare separatamente fibra e rinforzo, riducendo così l'elevato costo energetico per il mantenimento in celle frigorifere tipico dei materiali preimpregnati.

Come accennato in precedenza, le proprietà finali del materiale dipendono fortemente dai parametri di processo; risulta quindi chiaro come la corretta impostazione dei

parametri principali sia una fase cruciale dell'intero ciclo di manifattura di materiali compositi. La corretta impostazione dei parametri di controllo, in relazione alle caratteristiche finali desiderate, è possibile solo conoscendo sia le caratteristiche dei materiali utilizzati sia la fisica del processo. Lo sviluppo di conoscenze adeguate, nei campi sopra menzionati, è strettamente correlata alla possibilità di monitorare il comportamento dei materiali durante il processo o durante la simulazione dello stesso, da qui nasce la necessità di sviluppare sensori e sistemi di analisi adeguati.

Sulla base di queste necessità il presente lavoro si propone lo sviluppo e l'utilizzo di sensori in fibra ottica per il monitoraggio on-line del flusso di resina durante la fase di infusione, in particolare, l'analisi sperimentale ha riguardato la caratterizzazione di un rinforzo *in situ* nell'ambito di un processo V.A.R.T.M. (Vacuum Assisted Resin Transfer Molding). Precedentemente all'applicazione dei sensori ed alle misure di permeabilità della preforma, è stato necessario riuscire a mettere a punto i processi di produzione di tipo liquid molding. Con un approccio di tipo *trial and error*, coadiuvato da uno studio sulla letteratura al riguardo e da una caratterizzazione termica e reologica della resina utilizzata, sono, in particolare, stati messi a punto dei set-up da laboratorio per i processi di *Resin Film Infusion* (R.F.I.) e *Vacuum Assisted Resin Transfer Molding* (V.A.R.T.M.).

In questa direzione, il primo passo è stato quello di condurre una caratterizzazione termica e reologica della resina Hexcel RTM 6, utilizzata successivamente per la produzione di materiali compositi mediante la tecnologia di V.A.R.T.M.

La seconda fase del lavoro sperimentale ha riguardato la realizzazione di strutture planari in composito a matrice epossidica rinforzate con fibre di carbonio ottenute con un processo di *Resin Film Infusion* (R.F.I.) mediante l'utilizzo di una pressa da laboratorio.

Successivamente, la nostra attenzione è stata rivolta principalmente al processo di *Vacuum Assisted Resin Transfer Molding* (V.A.R.T.M.), e, in tale ambito, dopo aver ottimizzato il set up sperimentale, si sono realizzate diverse strutture planari a matrice epossidica e rinforzo costituito da fibre di carbonio unidirezionali disposte secondo diversi tipi di lay-up. Alcuni provini ottenuti a partire dai laminati prodotti con tale tecnologia sono stati sottoposti a prove meccaniche al fine di verificare le proprietà

finali del composito e quindi la bontà del nostro processo, essendo note le caratteristiche della matrice e delle fibre utilizzate.

Dopo aver verificato la bontà del nostro set-up per la produzione di laminati mediante processo V.A.R.T.M., ha, quindi, avuto inizio la fase relativa al monitoraggio del processo di infiltrazione.

La fase di infiltrazione della preforma da parte della resina costituente la matrice, nei processi LCM, è comunemente modellata mediante la legge di Darcy; in quest'ottica, note le proprietà reologiche della resina, risulta chiara la necessità di valutare la permeabilità del rinforzo.

La permeabilità del rinforzo, come accennato in precedenza, è stata misurata sperimentalmente grazie all'utilizzo di sensori in fibra ottica.

Riguardo a quest'attività è stato messo a punto sia un set-up *hardware* sia un programma in ambiente LabView® per la gestione dell' *hardware* e per l'elaborazione delle misure effettuate.

La prima parte di questo lavoro è relativa allo stato dell'arte. In particolare, il capitolo 1 riguarda le tecnologie di produzione di materiali compositi di tipo liquid molding, mentre il capitolo 2 è incentrato sulle misure di permeabilità del rinforzo in tale tipologia di processi.

La seconda parte è relativa ai materiali ed ai metodi utilizzati nel corso del lavoro in esame, infatti, il capitolo 3 illustra i materiali e le metodologie utilizzate nel presente lavoro.

La terza parte riguarda l'attività sperimentale svolta; il capitolo 4 illustra i risultati sperimentali e lo studio in letteratura che ci hanno portato alla scelta del più adeguato modelli di cura e reologico per la resina RTM6, utilizzata poi come matrice nell'ambito della produzione di materiali compositi mediante V.A.R.T.M.

Il capitolo 5 illustra la sperimentazione effettuata nell'ambito della realizzazione di strutture con tecnologie di liquid molding e la caratterizzazione meccanica dei provini ottenuti dai laminati prodotti mediante tecnologia V.A.R.T.M..

Il capitolo 6 illustra il set-up sperimentale relativo all'aspetto sensoristico e le misure *in situ* effettuate per la valutazione della permeabilità di un rinforzo, durante la fase di impregnazione di un processo di Vacuum Assisted Resin Transfer Molding.

Il lavoro termina con un'analisi dell'attività svolta e con una previsione degli sviluppi futuri che potrebbero aver luogo a partire dall'attività ivi descritta.

PARTE PRIMA

STATO DELL'ARTE

CAPITOLO 1

PROCESSI DI PRODUZIONE DI MATERIALI COMPOSITI A MATRICE POLIMERICA DI TIPO LIQUID MOLDING

Il lavoro svolto e, di seguito presentato, è stato indirizzato ai processi di produzione di materiali compositi a matrice polimerica termoindurente mediante tecniche di *liquid molding*, in quest'ambito, sono stati prodotti e caratterizzati pannelli in materiale composito in fibra di carbonio con matrice epossidica mediante differenti processi di produzione. In questo capitolo, relativo allo stato dell'arte, è presentata una overview sulle tecniche di produzione di materiali compositi di tipo *liquid molding*.

1.1 PROCESSI DI PRODUZIONE DI TIPO LIQUID MOLDING

Le tecniche di produzione di materiali compositi del tipo liquid molding, meglio note come LCM (Liquid Composites Molding), descrivono una serie di processi che comportano l'iniezione di una resina termoindurente in una preforma di rinforzo.

Esistono differenti tipi di processi di tipo LCM che differiscono tra di loro essenzialmente per la tipologia di stampo utilizzato (chiuso, semichiuso, flessibile etc.), per i livelli di pressione e velocità della resina in ingresso e per i valori di temperatura raggiunti durante

il processo. Essenzialmente, però, i principali vantaggi derivanti da questi tipi di processo sono gli stessi: buone caratteristiche meccaniche dei manufatti, ottima rispondenza progettuale in termini di orientazione delle fibre e maggiore sicurezza per la salute degli operatori.

Allo stato attuale, i campi di applicazione principali dei processi LCM sono nell'industria aeronautica, aerospaziale, automobilistica e dei trasporti in generale.

Di seguito si riportano tre importanti processi di tipo LCM: il *Resin Transfer molding* (RTM), il *Vacuum Assisted Resin Transfer molding* (VARTM) ed il *Resin Film Infusion* (RFI). In particolare si analizza con molta cura il VARTM perché è il processo verso il quale è stata rivolta principalmente la nostra attività sperimentale.

1.1.1 Resin Transfer Molding

Il processo R.T.M. (Resin Transfer molding) è senza dubbio uno dei processi più attrattivi ed efficienti per la produzione di materiali compositi a matrice polimerica ad alte prestazioni ed a bassi costi di manifattura.

Il processo consiste nell'iniezione di una resina polimerica termoidurente all'interno di uno stampo in cui sia stata precedentemente disposta una preforma di fibre pre-assemblata, a partire da fibre secche, in tessuti di differente geometria e complessità; seguono poi la cura della resina e la rimozione del pezzo dallo stampo. Il processo è schematicamente illustrato in figura 1.1. [1]

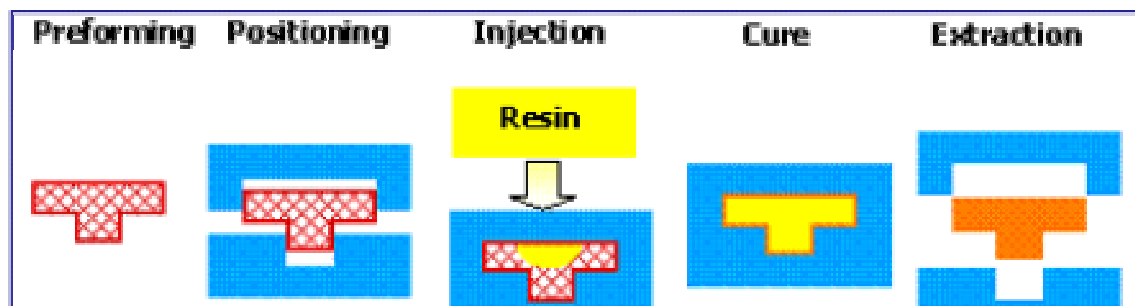


Fig.1.1 Fasi del processo R.T.M.: Preparazione della preforma, disposizione della preforma nello stampo, iniezione della resina, cura ed estrazione del pezzo.

La scelta del materiale costituente le fibre e della geometria con cui queste vengono tessute incide fortemente sulle proprietà del pezzo finito (in particolare su quelle meccaniche) nonché sui costi del prodotto.

La geometria della preforma determina il valore di un parametro di notevole importanza: la permeabilità, cui è strettamente legato il tempo di infiltrazione.

Vari tipi di fibre possono essere utilizzate come rinforzo nei processi RTM, in particolare si utilizzano fibre di carbonio, vetro (E, S, S2, or A), e Kevlar. La scelta delle fibre dipende dalle specifiche meccaniche ed ambientali richieste al pezzo oltre che da considerazioni di carattere economico. Le fibre secche possono essere assemblate in vario modo per formare la preforma: tessute in maniera random, intrecciate, cucite per formare strutture bidimensionali e tridimensionali.

La figura 1.2 mostra alcuni esempi di preforme:

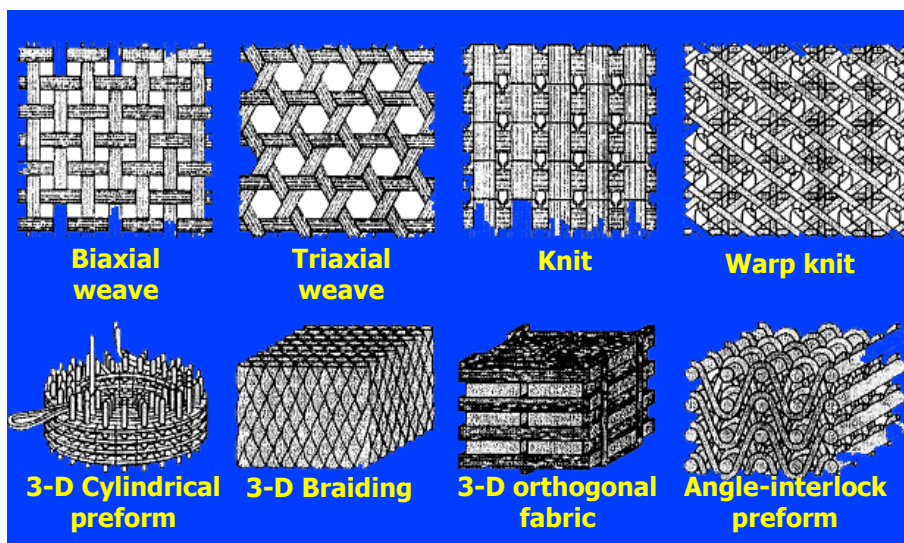


Fig.1.2 Alcuni esempi di preforme di fibre secche

L'orientazione delle fibre e la geometria delle preforma influenzano sia le proprietà del materiale finito che i parametri del processo stesso. Per ottenere un prodotto finito di alta qualità, è necessaria una totale impregnazione della preforma da parte della resina. La

facilità con la quale la resina fluisce nella preforma e, come conseguenza, il tempo di processo sono fortemente determinati dall'orientazione e dalla compattazione delle fibre. Inoltre, alle fibre è richiesto di possedere buone doti di maneggiabilità per poter essere facilmente tagliate, arrangiate e disposte nella cavità dello stampo.

La tabella 1 evidenzia le caratteristiche delle più tipiche disposizioni di fibre:

- Tessuti mat: fibre continue o tagliate tenute insieme da un legante adesivo;
- Tessuti intrecciati bidimensionali;
- Tessuti unidirezionali: fibre parallele tenute insieme da cuciture nel piano.

Preforma	Vantaggi	Svantaggi
Tessuti mat	Alta permeabilità Facile da infiltrare Buona integrità strutturale Buona drapabilità	Bassa resistenza e rigidità Basso contenuto di fibre Nessun controllo sull'orientazione
2-D Tessuti	Buona resistenza all'impatto Proprietà planari bilanciate	Fibre crimping Bassa 'drapability' Asimmetria
Tessuti unidirezionali	Alta rigidità e resistenza nella direzione delle fibre.	Possibile wash-out delle fibre Anisotropia delle proprietà Bassa integrità

Tabella 1: Caratteristiche dei rinforzi di fibre.

Altri tipi di disposizioni di fibre di rinforzo sono knit, strutture 2-D e 3-D cucite, comunemente usate per particolari applicazioni, per esempio per la realizzazione di preforme in un unico step. A volte, per migliorare le proprietà e le capacità del processo, si combinano differenti tipi di rinforzo, ad esempio: strati di tessuto random disposti tra strati di tessuti intrecciati.

Le più comuni tecniche di preparazione delle preforme sono:

- Taglio e posizionamento;
- Termoformatura;

- Deposizione di fibre corte;
- Intreccio circolare bidimensionale.

Con il metodo tradizionale del taglio e posizionamento, le fibre (da tessuti mat continui o a fibre corte, unidirezionali etc.) sono tagliate in strati della forma desiderata. Successivamente, gli strati vengono assemblati manualmente e disposti nella cavità dello stampo.

Nel processo di termoformatura, un tessuto di fibre continue è deformato sotto pressione in modo che aderisca perfettamente alla cavità dello stampo. Per tenere unite le fibre si utilizza un legante termoplastico, il tessuto è riscaldato al di sopra della temperatura di fusione del legante consentendo alle fibre di legarsi l'un l'altra. Dopo la formatura, il sistema è raffreddato a temperatura ambiente permettendo al legante di diventare rigido e conferire rigidità al tessuto.

La deposizione di fibre corte è realizzata posizionando fibre corte tagliate in una rete precedentemente formata. Per assicurare rigidità al tessuto, le fibre sono tenute insieme da un legante. La tecnica più semplice consiste nello spruzzare manualmente le fibre con una pistola, ciò comporta molto spreco e difficoltà di riproduzione di identiche preforme. Per superare questo problema e migliorare l'efficienza sono state messe a punto diverse tecniche automatizzate.

L'intreccio circolare bidimensionale è un processo tessile in cui le fibre sono intrecciate per formare il tessuto che in molti casi ha una forma piuttosto complessa. In passato, questa tecnica era usata principalmente per realizzare attrezzature nel campo sportivo (sci, mazze da baseball e golf), negli ultimi anni sta acquisendo sempre maggiore importanza nei settori aeronautico ed automobilistico.

Diversi tipi di resine si utilizzano per processi RTM: poliestere, viniliche, vinil-estere, uretaniche, epossidiche, fenoliche e altre. Generalmente nell'industria automobilistica e nelle infrastrutture si utilizzano resine economiche e poco performanti, mentre resine più performanti sono utilizzate per applicazioni aeronautiche e militari. Per assicurare buone condizioni di processo e alte proprietà finali dei prodotti finali, la resina dovrebbe soddisfare i seguenti requisiti:

- Bassa viscosità (50-500 cps);
- Adesione con le fibre;
- Bassa volatilità;
- Rapida gelazione;
- Resistenza agli agenti esterni;
- Tenacità e resistenza;

Le resine utilizzate sono essenzialmente caratterizzate da una bassa viscosità (50-500 cps) in modo da non indurre spostamenti della preforma durante la fase di riempimento; ovviamente il valore di viscosità deve essere comunque tale da garantire la perfetta impregnazione delle fibre secche. Prima dell'iniezione, la resina viene miscelata con il catalizzatore in un sistema statico o dinamico [10]. Il sistema di iniezione è costituito da due pompe che permettono di regolare la giusta portata di resina e catalizzatore in ingresso al sistema di iniezione. La figura 1.3 mostra un sistema di iniezione statico.

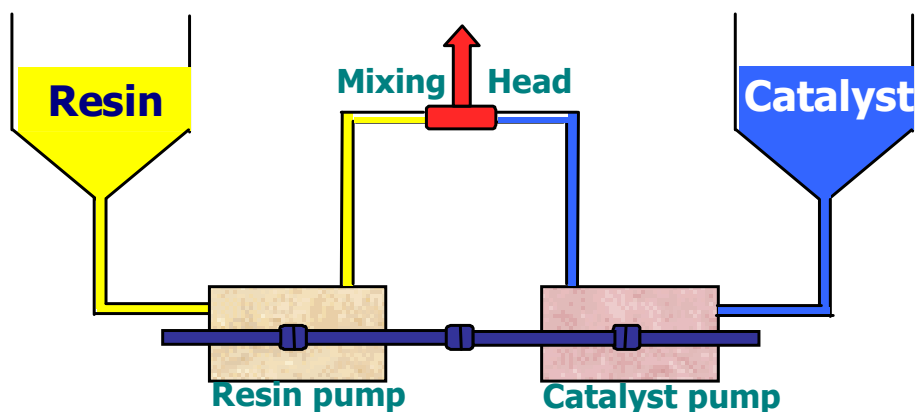


Fig.1.3 Sistema di iniezione statico

Un buon sistema di iniezione deve possedere i seguenti requisiti:

- Accurato controllo del rapporto resina/catalizzatore;

- Controllo della temperatura in ogni parte (tubi, serbatoi, pompe);
- Facile da pulire;
- Efficiente miscelazione e circolazione.

Le caratteristiche costruttive dello stampo rappresentano un altro aspetto di notevole importanza. Lo stampo va progettato in base alle caratteristiche del prodotto finito, il livello di produzione annuale, costo e durata prevista. La forma e le dimensioni dello stampo dipendono dai pezzi che si vogliono realizzare oltre che dalle seguenti specifiche:

- Porte di iniezione;
- Porte di aerazione;
- Guarnizioni di chiusura di stampo e controstampo;
- Sistema di riscaldamento e raffreddamento;

La qualità del prodotto finale dipende dalla corretta definizione dello stampo e delle sue parti, che sono progettate ed ottimizzate per il comportamento chemo-reologico della resina e per la permeabilità della preforma. Un altro parametro cruciale è la scelta del materiale che influenza i costi, la durata dello stampo, la qualità superficiale e i fenomeni di trasporto di calore durante il ciclo di manifattura. Infatti, la conducibilità e l'inerzia termica determinano la velocità di riscaldamento della resina e, di conseguenza, l'attivazione della reazione di cura; mentre l'espansione termica dello stampo controlla il restringimento e le caratteristiche finali del pezzo. I materiali più comunemente usati sono: acciaio, alluminio, vetro e plastiche epossidiche.

Si possono utilizzare diverse tecniche di riscaldamento dello stampo:

- Riscaldamento in pressa, lo stampo è posizionato tra i due piatti riscaldati di una pressa, in questo caso, il calore è trasferito solo in maniera conduttiva, il riscaldamento è solitamente lento;
- Riscaldamento integrale, lo stampo è equipaggiato con un sistema di tubi in cui scorre un fluido caldo (acqua calda o olio);
- Forno, lo stampo è disposto in un forno;

Le variabili di controllo del processo sono la pressione e la temperatura di iniezione della resina nonché la temperatura dello stampo. Queste variabili, interagendo con le caratteristiche costruttive dello stampo, con quelle geometriche della preforma e con quelle chimico-fisiche della resina, determinano la durata della fase di riempimento e della successiva fase di cura della resina. Un aspetto cruciale dell'intero ciclo di produzione è la perfetta impregnazione della fibra prima che la reazione di cura abbia inizio; la reazione di cura è infatti accompagnata da un aumento della viscosità della resina che può impedire la completa impregnazione del mezzo poroso a discapito delle proprietà meccaniche e della qualità generale del prodotto finito. L'ottenimento di prodotti di elevata qualità è possibile solo scegliendo opportunamente le variabili di processo, in quest'ottica la conoscenza delle caratteristiche dei materiali utilizzati (fibra e matrice) risulta di fondamentale importanza.

1.1.2 Resin Film Infusion

Il processo di produzione R.F.I. (Resin Film Infusion) costituisce una valida alternativa al processo di RTM sia in termini di costi che di proprietà dei prodotti.

In questo processo, la resina, sotto forma di film, viene collocata sulla base di uno stampo aperto direttamente a contatto con la preforma di fibre secche, il tutto viene inserito all'interno di un sacco, preparato opportunamente, cui viene applicato il vuoto. Solitamente, il ciclo di cura viene compiuto in autoclave; a differenza del classico processo di sacco a vuoto in autoclave, l'infiltrazione e la cura avvengono in un'unica operazione. Il sacco viene poi sottoposto ad un ciclo termico e di pressione; i cicli vengono impostati in modo da attivare la reazione di cura solo dopo la completa impregnazione della preforma. La minore complicazione dello stampo e l'utilizzo di una pressione idrostatica piuttosto che differenziale, come nel caso del RTM, rendono il processo sostanzialmente più economico. L'applicazione del vuoto è fondamentale per la compattazione della preforma e per facilitare l'impregnazione della stessa; la presenza del vuoto, inoltre, riducendo la porosità

all' interno del pezzo, consente generalmente la produzione di manufatti con proprietà meccaniche migliori.

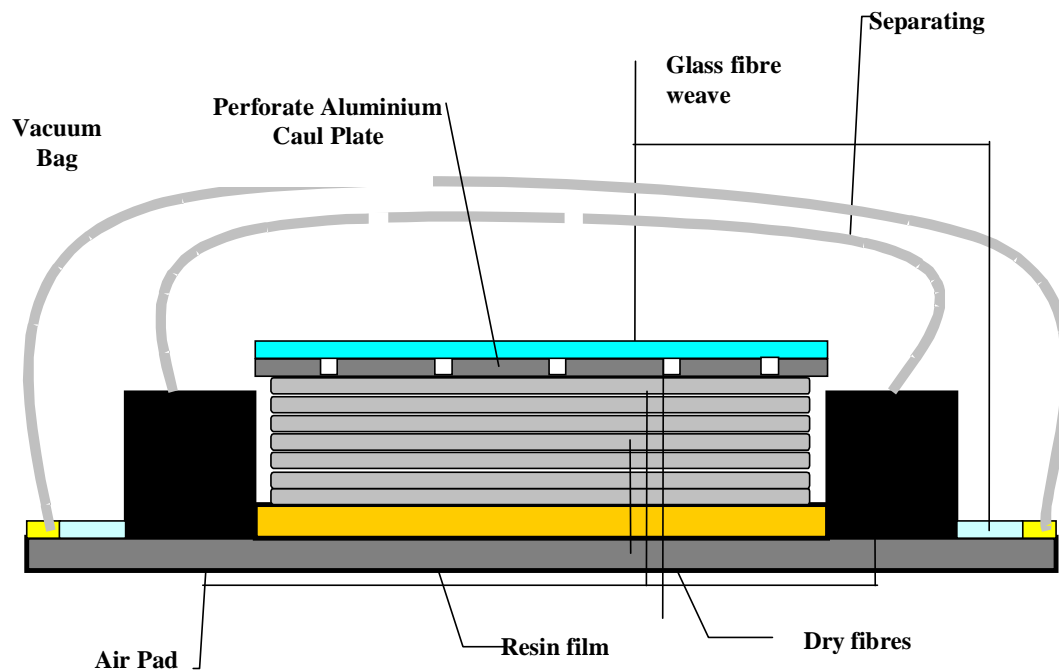


Fig. 1.4 Resin Film Infusion set-up

Il film di resina è disposto sulla superficie dello stampo, lo spessore dipende dalla quantità di resina richiesta per impregnare completamente la preforma di fibre che viene disposta direttamente al di sopra del film di resina. Si utilizza un piatto di alluminio forato con un tessuto di fibre di vetro per assorbire la resina in eccesso. Si dispone del materiale traspirante lungo un perimetro esterno a tutto il sistema che viene poi ricoperto da uno strato separatore di nylon in modo da prevenire la possibilità di fuoriuscita della resina, permettere l'espulsione dei gas prodotti durante la reazione di cura della resina ed evitare il contatto diretto con lo stampo. All'inizio del ciclo di cura si applica il vuoto assoluto e lo si

mantiene durante l'intero processo per permettere all'aria intrappolata di fuoriuscire. Si impone un ciclo di temperatura e pressione in autoclave permettendo la compattazione della preforma il flusso della resina attraverso la stessa e l'attivazione della reazione di cura.

1.1.3 Vacuum Assisted Resin Transfer Molding

Il Vacuum assisted resin transfer molding (VARTM), anche noto come RIFT (Resin Infusion Under Flexible Tool), è una variante del tradizionale processo RTM (Resin Transfer Molding). Sebbene il VARTM abbia assunto un'importanza notevole soprattutto nell'ultimo decennio, risultando sempre più spesso una valida alternativa all'RTM per la produzione di materiali compositi in diversi settori industriali come quello militare, nautico ed automobilistico, le origini del processo risalgono agli inizi degli anni cinquanta.

Il VARTM è sostanzialmente un processo costituito da tre fasi principali: preparazione di una preforma di rinforzo, impregnazione della preforma con una resina e successiva cura della preforma impregnata.

Il rinforzo, generalmente tessuto di fibre di vetro o carbonio, è disposto su di una superficie rigida, mentre al controstampo metallico tipico dell'RTM si sostituisce un sacco di materiale deformabile.

La resina viene iniettata attraverso una o più porte di iniezione, mentre una porta di aspirazione permette l'ottenimento del vuoto all'interno del sacco in modo di evacuare la preforma e di creare una forza spingente per il moto della resina attraverso la preforma stessa.

Nel 1950 per la prima volta fu realizzato lo scafo di una barca mediante impregnazione di una preforma secca di fibre di vetro, disposte su uno stampo metallico, da parte di una resina liquida e successiva compattazione della preforma utilizzando un controstampo semiflessibile attraverso applicazione di vuoto, il processo prese il nome di metodo 'Marco' e viene unanimemente considerato come il primo processo VARTM [7].

Tale processo non ebbe tuttavia grandi applicazioni industriali perché, fino a quando non si sono stabilite normative più severe nell'ambito della sicurezza sul lavoro, i processi di lay-up manuale o a spruzzo su stampo aperto risultavano fortemente preferibili da un punto di vista economico.

A partire dagli anni settanta, tecnologie di produzione di materiali compositi ottenuti infiltrando una preforma secca con una resina liquida mediante applicazione di vuoto hanno destato rinnovato interesse, infatti la Lotus L.T.D. iniziò a produrre diverse parti di autovetture mediante tali tecnologie e, nel 1978, Gotch, utilizzando per la prima volta un sacco al silicone come controstampo (da allora la tecnologia è anche nota come RIFT), mise in evidenza i vantaggi che tale processo aveva per la salute degli operatori, considerando che l'utilizzo del sacco previene il diretto contatto tra l'operatore e la resina.

A partire dagli anni ottanta, l'ottimizzazione del processo, l'utilizzo di nuovi materiali da sacco (principalmente nylon), l'utilizzo di reti per avere una migliore distribuzione della resina (tecnologia brevettata come SCRIMP), hanno consentito la realizzazione di materiali con alto contenuto percentuale in fibra (fino al 60% in peso) rendendo il VARTM un processo competitivo in diversi settori; tale trend è stato costante, al punto che oggi il VARTM è un diretto concorrente di tecnologie più costose come l'RTM e l'RFI (Resin Film Infusion).

Come accennato nella parte introduttiva, il processo VARTM ed eventuali varianti (USA SCRIMP, EU SCRIMP, RIRM) si basano tutti sull'impregnazione di un rinforzo secco da parte di una resina liquida per effetto dell'applicazione del vuoto e successiva cura della preforma stessa.

Il numero ed il posizionamento dei punti di iniezione e delle porte di aspirazione sono fortemente dipendenti dalla geometria e dalla dimensione del pezzo che si vuole ottenere.

In figura 1.5 sono mostrati sia il set-up del processo che l'avanzamento della resina all'interno della preforma.

L'applicazione del vuoto, oltre a generare il gradiente di pressione che determina il flusso della resina all'interno dello stampo, ha anche la funzione di compattare la preforma permettendo l'ottenimento di manufatti con un basso contenuto percentuale di pori; a tale

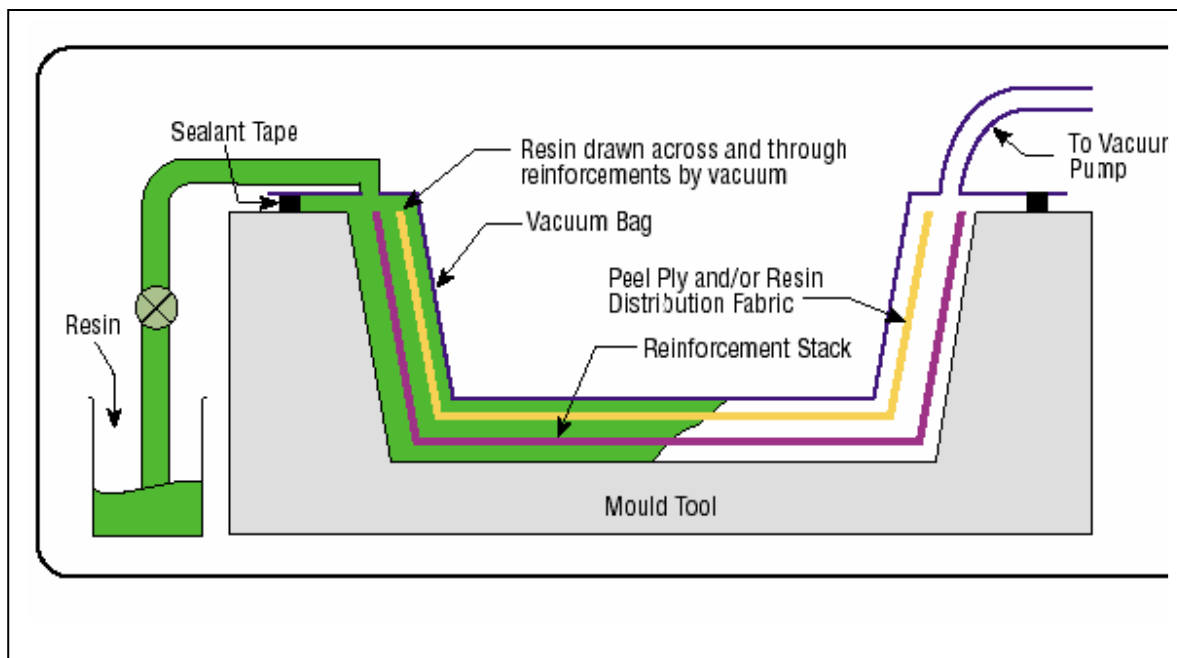


Fig.1.5 Vacuum Assisted Resin Transfer Molding set-up

scopo sarebbe opportuno mantenere l'aspirazione anche durante le fasi di cura del pezzo (chiudere ermeticamente le porte di iniezione e mandata può non essere sufficiente nel caso in cui siano presenti microfessure o non completa adesione tra sacco e stampo), tuttavia bisogna anche tener conto delle tensioni superficiali della resina alle temperature di processo perché il vuoto potrebbe favorire l'evaporazione di alcuni componenti con successivo aumento della porosità finale del pezzo, tale problema riguarda soprattutto processi che richiedono l'utilizzo di resine stireniche. Oltre all'effetto del gradiente di pressione generato dall'applicazione del vuoto non devono comunque essere trascurati i contributi dovuti agli effetti di capillarità ed alla gravità.

I parametri principali da comprendere per l'ottimizzazione del processo sono il contenuto massimo di fibre, la velocità del flusso (legata alla viscosità della resina e alla permeabilità del rinforzo) e le loro relazioni con il livello di vuoto, le combinazioni resina/rinforzo e la qualità finale richiesta al laminato.

La determinazione del volume percentuale di fibre, solitamente indicato con V_f , dipende dalla compattazione ottenibile sia sul rinforzo secco e sia sul rinforzo lubrificato dal flusso

della resina. Studi su tali effetti di compattazione sono un argomento attualissimo e si hanno, al momento, pochissimi dati disponibili su tali effetti al contrario dei casi di compattazione mediante due stampi rigidi metallici (RTM) [12], o mediante sacco e stampo ma con l'utilizzo di preimpregnati. Tuttavia gli esigui lavori condotti in tale campo evidenziano una forte dipendenza del grado di compattazione dal distributore eventualmente utilizzato e, per alti valori di V_f , dagli effetti di frizione al contatto tra le fibre.

Riguardo questo aspetto sono stati condotti diversi studi sia di natura teorica che sperimentale. L'approccio comune è considerare che la resina si muova attraverso la preforma seguendo la legge di Darcy; la velocità del flusso è, quindi, proporzionale al gradiente di pressione ed inversamente proporzionale alla viscosità della resina. La costante di proporzionalità è nota come permeabilità e risulta essere una funzione complessa dell'architettura del rinforzo (equazione di Kozeny-Carman) e della superficie bagnata esposta al fluido (raggio idraulico di Blake). La permeabilità decresce al crescere del contenuto di fibre (al diminuire della porosità) ed influisce sui tempi di processo e sulla porosità finale, per queste ragioni la determinazione della permeabilità relativa ad un dato lay-up è particolarmente importante ai fini dell'ottimizzazione del processo.

Un notevole aspetto positivo dell'VARTM è la possibilità di ottenere dei lay-up complessi e precisi in termini di orientazione del rinforzo (soprattutto se confrontato con la tecnologia del lay-up a spruzzo o del sacco con preimpregnati), rispondendo così in maniera precisa alle richieste progettuali. Tale aspetto è dovuto all'utilizzo di preforme costituite da rinforzo secco e quindi più facilmente orientabili. Altro notevole vantaggio (soprattutto se confrontato all'RTM) è dato dal basso costo del set-up sperimentale.

Tra i principali svantaggi, si evidenziano la difficoltà nella perfetta riuscita del processo (si hanno spesso zone secche o non perfettamente impregnate) e la necessità di utilizzare resine a bassa viscosità alla temperatura di processo che spesso limita le proprietà meccaniche del pezzo.

Di seguito si riporta un elenco dei principali vantaggi e svantaggi connessi al VARTM [6].

Principali Vantaggi:

- i) Buona finitura della faccia relative allo stampo rigido.
- ii) Basso costo di investimento dovuto all'utilizzo di un solo semistampo rigido

- iii) Possibilità di fabbricare pezzi di notevole dimensione
- iv) Possibilità di utilizzare semistampi rigidi usati per altri processi (wet lay-up, spray lay-up)
- v) Possibilità di realizzare strutture sandwich in un unico processo
- vi). Ottima rispondenza progettuale in termini di orientazione delle fibre

Principali Svantaggi:

- i) Processo relativamente complesso da realizzare
- ii) Utilizzo di resine a bassa viscosità alla temperature di processo
- iii) Possibilità di formazione di zone secche o mal impregnate
- iv) Alcuni elementi del processo sono coperti da brevetto(SCRIMP).

I materiali utilizzati come rinforzo nei processi VARTM sono principalmente fibre di carbonio e fibre di vetro sia in forma di tessuto che unidirezionali, molto spesso si utilizzano preforme complesse ottenute mediante cucitura.

Le resine utilizzate come matrici sono soprattutto epossidiche, poliestere e vinilestere.

I materiali utilizzati come core in strutture sandwich sono molteplici eccetto strutture honeycomb.

Attualmente le applicazioni delle tecnologie VARTM riguardano soprattutto pannelli per l'industria automobilistica e per i treni, scafi di yacht, coperture di ponti, serbatoi, parti di veicoli da combattimento terrestri, come schematicamente illustrato in figura 1.6



Fig.1.6 Principali campi di applicazione del Vacuum Assisted Resin Transfer Molding

La Lockheed Martin Sistemi Aerospaziali ha messo a punto una tecnologia VARTM che consente di realizzare uno dei componenti più grandi e complessi del sistema missilistico Trident.

Di notevole importanza ai fini delle applicazioni, risulta una ricerca condotta dal dipartimento dell'Energia Statunitense e la Johns Hopkins University, che hanno ricercato il processo più idoneo (confrontando SCRIMP, Filament Winding e Pultrusione) per la realizzazione di un serbatoio in materiale composito per lo stoccaggio di gas naturale ad alta pressione; il risultato di tale ricerca, in virtù di considerazioni tecniche ed economiche, ha consacrato lo SCRIMP come processo più idoneo per tale applicazione.

Nell'ambito dei serbatoi a pressione per lo stoccaggio di gas naturale la tecnologia VARTM è talvolta usata anche per riparazioni di serbatoi metallici, il processo è applicato *in situ* utilizzando come stampo rigido il serbatoio stesso da riparare.

PARTE PRIMA

STATO DELL'ARTE

CAPITOLO 2

PROCESSO DI IMPREGNAZIONE E PERMEABILITA'

Questo capitolo, ancora relativo allo stato dell'arte, si propone di descrivere il processo di impregnazione nell'ambito dei processi di tipo liquid molding ed in particolare nel VARTM, come sarà di seguito descritto, un parametro di fondamentale importanza nell'ambito del processo di impregnazione, risulta essere la permeabilità del rinforzo. Dopo aver quindi descritto il processo di impregnazione, in questo capitolo, sono descritte le tecniche sperimentali più comuni per la misura della permeabilità.

2.1 PROCESSO DI IMPREGNAZIONE NEL VACUUM ASSISTED RESIN TRANSFER MOLDING

Nella grande maggioranza dei casi il flusso della resina attraverso la preforma, costituita da un tessuto di fibre secche, può essere considerato un flusso in un mezzo poroso e quindi descritto utilizzando la legge di Darcy come equazione di bilancio.

La legge di Darcy lega la velocità del fronte al gradiente di pressione attraverso la viscosità del fluido e la permeabilità del mezzo poroso; ricavata sperimentalmente per flussi

unidirezionali, può essere estesa al caso tridimensionale assumendo la seguente formulazione:

$$\underline{v} = -\underline{\underline{K}}/\eta \cdot \underline{\nabla} P \quad (1)$$

In questa espressione $\underline{\underline{K}}$ rappresenta il tensore di permeabilità del mezzo poroso ed è funzione della porosità, della tortuosità e della distribuzione della grandezza dei pori nel mezzo solido.

L'espressione considerata risulta valida nel caso di fluidi newtoniani, l'estensione a fluidi non-newtoniani può essere semplificata sostituendo alla viscosità η la viscosità effettiva in genere funzione dello sforzo alla parete, quest'ultima ha un'espressione dipendente dal tipo di modello non-newtoniano utilizzato (legge di potenza, modello di Ellis, etc).

Racchiudendo tutte le caratteristiche della matrice solida da impregnare, la permeabilità rappresenta un parametro di fondamentale importanza per lo studio e la previsione del processo di infusione; la perfetta conoscenza della permeabilità rende possibile il controllo della completa impregnazione delle fibre garantendo un'alta qualità al prodotto finito.

In considerazione di ciò è giustificato lo sforzo di numerosi ricercatori teso a determinare la permeabilità di preforme di fibre come una funzione della geometria della preforma, della frazione volumetrica di fibre, del diametro delle fibre e del particolare arrangiamento di queste.

Tra i vari modelli teorici proposti due sono quelli più comunemente utilizzati: il modello a capillare ed il modello di flusso attraverso un "array" di cilindri.

Il modello a capillare considera il mezzo poroso come un insieme di capillari paralleli a sezione variabile; per ognuno di questi è possibile descrivere il flusso mediante la nota legge di Hagen-Poiseuille in cui il diametro viene stimato in termini di raggio idraulico del sistema. L'espressione della permeabilità si ottiene correggendo la velocità con la porosità e la tortuosità del sistema; un'espressione molto utilizzata è la seguente ricavata da Blake, Carman e Kozeny:

$$K = \frac{1}{K_0 \left(\frac{L_e}{L} \right)^2} \frac{R_f^2}{4} \frac{\phi^3}{(1-\phi)^2} \quad (2)$$

in cui R_f è il raggio delle fibre, Φ è la porosità, L_e/L è la tortuosità ed infine K_0 è un fattore di forma. Questo modello non può essere utilizzato nei casi estremi di alte e basse porosità ed è inoltre a rigore valido solo per flussi newtoniani lenti.

Il secondo modello analitico nasce dall' esigenza di descrivere il flusso nel caso di fibre disposte trasversalmente al moto e non parallelamente; in pratica il mezzo poroso viene in questo caso considerato come un insieme di cilindri disposti trasversalmente al flusso. La permeabilità viene predetta calcolando la resistenza al flusso secondo vari approcci in dipendenza della porosità; per porosità basse si utilizza la teoria delle lubrificazione, per alte porosità si utilizza invece il modello a celle in cui la reale configurazione delle fibre non ha alcuna influenza.

Entrambi i modelli analitici presentati si basano su arrangiamenti ideali delle fibre costituenti la preforma, in realtà la microstruttura dei mezzi da impregnare presenta un notevole grado di disordine nella distribuzione delle fibre e delle fibrille. Oltre al disordine microstrutturale vi è una notevole difficoltà nell' individuazione delle grandezze caratteristiche del flusso (raggio idraulico, diametro dei capillari), questo perché in realtà vi è una distribuzione di tali grandezze all' interno del mezzo. Sulla base delle considerazioni fatte risulta evidente la necessità di una più precisa descrizione del mezzo da impregnare per un calcolo più accurato della permeabilità. Il disordine microstrutturale, unitamente alla presenza di svariate grandezze caratteristiche ha spinto alcuni ricercatori ad ipotizzare l' esistenza di una struttura frattale dei pori all' interno della preforma. Sfruttando una descrizione frattale della struttura porosa recentemente è stata ricavata una espressione analitica della permeabilità alternativa; tale espressione relaziona la permeabilità non solo alla frazione volumetrica di fibre nella preforma ma anche alle dimensioni frattali dei pori. In particolare, partendo dal flusso attraverso capillari si può giungere ad una espressione alternativa della permeabilità considerando la dimensione frattale della lunghezza dei percorsi possibili nel mezzo e la dimensione frattale delle aree possibili dei pori nelle varie sezioni trasversali.

Parallelamente ai modelli teorici sviluppati vi è l'approccio sperimentale che mira alla determinazione della permeabilità, in funzione dei parametri caratteristici della preforma, attraverso una serie di misure sperimentali. Solitamente gli esperimenti si basano sull'impregnazione di preforme, dalle caratteristiche geometriche note, mediante un liquido newtoniano di viscosità nota; da questi esperimenti si raccolgono dati di pressione e velocità da cui è possibile ricavare la permeabilità mediante la legge di Darcy. Generalmente per questi esperimenti vengono utilizzati degli stampi trasparenti ed una strumentazione video atta ad acquisire le immagini; per la conduzione degli esperimenti vengono in genere, considerate due tipologie di flusso: radiale ed unidirezionale, così come sarà illustrato in maggior dettaglio nel paragrafo successivo. La misura della permeabilità mediante tali tecniche sperimentali comporta l'utilizzo di apparecchiature dedicate: stampi, sistemi di iniezioni, apparati per l'acquisizione e l'elaborazione delle immagini, il cui costo incide notevolmente sulla possibilità di estendere su larga scala tali metodologie. Lo sviluppo di tecniche di monitoraggio in-situ dei processi di infiltrazione, basate sull'inserimento di sensori all'interno degli stampi, apre nuove possibilità anche per la misura della permeabilità. In questo ambito ci si propone di implementare nuove tecniche di misurazione di permeabilità basate sull'inserimento di sensori tra i vari strati di fibre secche da impregnare; le misurazioni verranno condotte durante il processo di infiltrazione che potrà aver luogo in una o più delle seguenti apparecchiature: pressa da laboratorio, autoclave (RFI) e apparato per RTM.

L'elemento sensibile ha la funzione di registrare il passaggio della resina durante l'impregnazione; disponendo diversi sensori in vari punti della preforma si può quindi misurare il tempo necessario per l'avanzamento del fronte del flusso, e da questo, conoscendo l'andamento della viscosità della resina con la temperatura, ed applicando la legge di Darcy, si può valutare la permeabilità del rinforzo. In particolare, nel caso di processo di Resin Film Infusion sotto pressa, si può senz'altro ipotizzare che il flusso della resina sia unidirezionale, in questo caso, l'applicazione della legge di Darcy comporta che:

$$\frac{dx_{fr}}{dt} = \frac{P}{\int_0^{x_{fr}} \frac{\eta}{K} dx} \quad (3)$$

$$\text{dove } \eta = f(\alpha, T) \quad (4)$$

$$\text{e } \alpha = g(\alpha, T) \quad (5)$$

Conoscendo quindi le proprietà reologiche della resina (4), e disponendo di un modello per la cinetica di cura della stessa (5), è possibile calcolare la permeabilità del rinforzo attraverso una semplice applicazione della legge di Darcy (3), a patto di misurare il tempo necessario al fronte della resina per raggiungere la posizione di un sensore. E' previsto l'utilizzo di due tipi di sensori: fili metallici per la misura di resistività elettrica e fibre ottiche per la misura di indici di rifrazione.

2.2 PERMEABILITA' E TECNICHE DI MISURA

Da quanto si evince dai precedenti paragrafi, la valutazione della permeabilità del rinforzo è un parametro fondamentale per la risoluzione di modelli di processi di infusione e per la successiva ottimizzazione degli stessi. Gli approcci per la valutazione della permeabilità reperibili in letteratura si dividono sostanzialmente in due classi: alcuni di natura sperimentale ed altri di natura teorica; in entrambi i casi, comunque, si assume valida la legge di Darcy.

L'approccio che ci si propone di sviluppare nel seguente lavoro è di natura sperimentale, ed in particolar modo è di tipo on-line, nel senso che la valutazione della permeabilità è effettuata nel corso del processo stesso di produzione del materiale composito. Di seguito si illustrano, quindi, due tecniche sperimentali di tipo off-line ampiamente consolidate per la valutazione della permeabilità trasversale e planare rispettivamente, successivamente è presentata una tecnica più recente da queste derivate, infine sono illustrati alcuni approcci di natura on-line per la misura della permeabilità del rinforzo nell'ambito di processi di tipo liquid molding.

2.2.1 Tecnica di misura della permeabilità: flusso unidirezionale

Sostanzialmente, questa tecnica consiste nel disporre la preforma, di cui si vuole calcolare la permeabilità, in uno stampo e registrare i valori di pressione e l'avanzamento del flusso di un fluido newtoniano di viscosità nota per vari valori di frazione volumetrica della preforma. Dai risultati sperimentali e dall'applicazione della legge di Darcy, si ricava la permeabilità della preforma. Lo stampo utilizzato presenta sempre almeno un lato trasparente, in genere di vetro, in modo da poter visualizzare l'avanzamento del flusso. Lo stampo è di solito di forma rettangolare o quadrata, con uno spessore compreso tra 6.5 e 12.7 mm. [17]. Lo stampo utilizzato per questo tipo di sperimentazione, è collegato, da un alto al serbatoio in cui è contenuto il liquido di viscosità nota e dall'altro ad un flussimetro. Il circuito che collega il serbatoio allo stampo è generalmente controllato da una valvola di regolazione. In figura 2.1 è mostrato un esempio di set-up sperimentale per questo tipo di tecnica.

In questo tipo di tecnica, il fluido scorre attraverso la preforma in una sola direzione.

Lo stampo è completamente riempito dal fluido, vengono registrati i dati relativi al moto del fluido e alla caduta di pressione lungo la lunghezza dello stampo. Dopo aver registrato un certo numero di punti, il flusso viene diagrammato in funzione del gradiente di pressione, e, se il fluido è newtoniano, la pendenza di tale curva corrisponderà al rapporto tra permeabilità e viscosità. In questo caso, le componenti nelle direzioni principali nel piano del tensore permeabilità possono essere ricavate solo se vengono condotti almeno tre esperimenti con moto del fluido in diverse direzioni. Le componenti del tensore di permeabilità si ottengono da risultati ottenuti da flusso unidirezionale considerando la legge di Darcy nel caso bidimensionale. Se indichiamo con x^l la direzione del flusso e y^l la direzione ad esso ortogonale e se la permeabilità è ortotropa allora $K_{xy^l} = K_{yx^l}$ ed esiste un sistema di coordinate principali (x,y) rispetto al quale il tensore di permeabilità assume la seguente forma:

$$\mathbf{K} = \begin{pmatrix} K_{xx} & 0 \\ 0 & K_{yy} \end{pmatrix} \quad (6)$$

Nel caso in cui si conduca un esperimento con flusso nella direzione x^1 che forma un angolo θ con la direzione principale x le componenti del tensore di permeabilità per tale direzione sono le seguenti:

$$\mathbf{K}^\theta = \begin{pmatrix} K_{xx} \cos^2 \theta + K_{yy} \sin^2 \theta & (-K_{xx} + K_{yy}) \sin \theta \cos \theta \\ (-K_{xx} + K_{yy}) \sin \theta \cos \theta & K_{xx} \sin^2 \theta + K_{yy} \cos^2 \theta \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} K_{xx'} & K_{xy'} \\ K_{yx'} & K_{yy'} \end{pmatrix} \quad (7)$$

Queste componenti di \mathbf{K}^θ possono essere usate per definire la permeabilità effettiva K_e^θ misurata in caso di flusso unidirezionale:

$$K_e^\theta = \frac{\eta v_{x'}}{-\partial P / \partial x'} = K_{xx'} + K_{xy'} \frac{\partial P / \partial y'}{\partial P / \partial x'} \quad (8)$$

Se si assume nulla la velocità del fluido in direzione y^1 applicando la legge di Darcy e sostituendo, si ottiene:

$$K_e^\theta = K_{xx'} - \frac{K_{xy'}^2}{K_{yy'}} = K_{xx} \cos^2 \theta \left[\left(1 + \frac{K_{yy}}{K_{xx}} \tan^2 \theta \right) - \frac{(K_{yy} / K_{xx} - 1)^2}{(K_{yy} / K_{xx}) / \tan^2 \theta + 1} \right] \quad (9)$$

In questo modo si definisce K_e^θ in funzione delle componenti principali del tensore della tensione \mathbf{K} e dell'angolo θ rispetto alla direzione principale x . Sono quindi necessari almeno 3 esperimenti indipendenti per poter determinare i valori di K_{xx} , K_{yy} e θ . Molto spesso, durante esperimenti di flusso unidirezionale, si possono verificare indesiderati effetti di bordo, infatti il fluido potrebbe tendere a scorrere preferibilmente nello spazio compreso tra la preforma e lo stampo, in un caso del genere il flusso misurato e quindi la permeabilità risultano sovrastimati rispetto al caso valutato con la legge di Darcy. Gli effetti di bordo possono essere visivamente notati nel caso in cui si adoperino stampi trasparenti, e se questi sono significanti, si può utilizzare la legge di Brinkman per una stima quantitativa di tali effetti.

2.2.2 Tecnica di misura della permeabilità: flusso radiale

Anche nel caso di misure di permeabilità mediante l'applicazione di flusso radiale, si dispone di uno stampo almeno in parte trasparente, in cui viene posizionato il rinforzo, successivamente viene iniettato il fluido controllandone o la velocità in ingresso o la pressione di iniezione [18].

In questo caso, lo stampo è collegato al circuito di iniezione attraverso un foro posto al centro dello stampo stesso, un esempio di sistema per la misura di permeabilità mediante applicazione di flusso radiale, è mostrato in figura 2.2.

Nel caso di esperimenti per flusso radiale, il fluido è iniettato nel centro dello stampo, e, se la permeabilità nel piano è isotropica, il flusso avanza secondo un percorso circolare, altrimenti avrà una direzione preferenziale ed avanzerà descrivendo un percorso ellittico. L'eccentricità dell'ellisse è comunque calcolabile dal rapporto delle componenti planari del tensore della permeabilità. Misurando la pressione e l'avanzamento del fluido si possono in questo modo valutare le due componenti nelle direzioni principali nel piano del tensore di permeabilità con un unico esperimento.

Gli esperimenti nel caso di flusso radiale possono essere condotti o mantenendo costante la pressione di iniezione o la velocità del fluido in ingresso. Nel primo caso si avrà una diminuzione della velocità del flusso, mentre nel secondo caso si avrà un aumento del gradiente di pressione, questi effetti sono collegati al fatto che man mano che il mezzo poroso (la preforma) si riempie di fluido si oppone all'ulteriore ingresso dello stesso. Il moto del fluido in questo caso è radiale, e la velocità può essere calcolata applicando la legge di Darcy per flusso radiale:

$$v_r = -\frac{k_{rr}}{\mu} \frac{\partial P}{\partial r} \quad (10)$$

Il gradiente di pressione radiale non è però costante come nel caso unidirezionale. Applicando un bilancio di massa nella regione dello stampo riempita dal fluido, e nell'ipotesi di permeabilità isotropa e quindi profilo del flusso radiale, si ottiene:

$$2\pi r_1 v_{r1} = 2\pi r_2 v_{r2}$$

dove r_1 ed r_2 sono due raggi all'interno della porzione riempita e v_{r1} e v_{r2} sono le velocità nei raggi r_1 ed r_2 rispettivamente. Il bilancio di massa stabilisce semplicemente che la massa di fluido che attraversa due raggi all'interno della regione riempita è la stessa. Combinando il bilancio di massa con la legge di Darcy si ottiene che il gradiente di pressione varia con il reciproco della posizione radiale:

$$\frac{\partial P}{\partial r} = -\frac{P_i}{r \ln(R/r_0)} \quad (11)$$

dove P_i è la pressione di ingresso R è il raggio del fronte del flusso ed r_0 è il raggio del foro di iniezione al centro dello stampo. Se la velocità di iniezione è mantenuta ad un valore costante Q_{in} , la variazione della pressione di ingresso P_{in} in funzione del tempo, in una preforma isotropa risulta:

$$P_i = \frac{\mu Q_{in}}{4\pi h k_{rr}} \ln \left(1 + \frac{Q_{in} t}{\pi h r_0^2} \right) \quad (12)$$

dove h è lo spessore dello stampo, t è il tempo, e K_{rr} è la permeabilità della preforma. Quest'espressione può essere utilizzata con i dati sperimentali per ottenere la permeabilità K_{rr} . Se si diagramma la pressione di iniezione P_i contro $\ln t$, l'andamento sarà lineare per tempi sufficientemente lunghi, e la pendenza della curva sarà uguale a $\mu Q_{in}/(4\pi h K_{rr})$. La permeabilità K_{rr} è allora calcolata direttamente. Nel caso di una preforma anisotropa, la precedente equazione per P_i può ancora essere utilizzata, a patto di sostituire, però, K_{rr} con $\sqrt{K_{xx} K_{yy}}$. Una volta ottenuto il prodotto $K_{xx} K_{yy}$ dalla pendenza della retta che rappresenta P_i contro il tempo ed il rapporto K_{xx}/K_{yy} dall'eccentricità dell'ellisse, si possono calcolare i valori di K_{xx} e K_{yy} .

Se la pressione di iniezione è mantenuta costante, il flusso di ingresso Q_{in} varia con il tempo ma non esiste una sua espressione in forma chiusa in funzione del tempo. Una semplice espressione per il raggio del fronte del flusso in una preforma isotropa, in funzione del tempo, che può essere utilizzata per ottenere la permeabilità è la seguente:

$$\frac{1}{2} \left(\frac{R}{r_0} \right)^2 \left[\ln \left(\frac{R}{r_0} \right) - \frac{1}{2} \right] = P_i \frac{k_{rr} t}{\mu r_0^2} - \frac{1}{4} \quad (13)$$

In questo modo, se l'avanzamento del fronte del flusso è registrato in funzione del tempo, durante un esperimento, la permeabilità può essere ottenuta dai dati sperimentali. Diagrammando il primo membro dell'espressione precedente in funzione del tempo, ci si aspetta una retta di pendenza $P_i K_{rr} / (\mu r_0^2)$ da cui si ricava K_{rr} .

Nelle figure seguenti sono mostrati le apparecchiature per gli esperimenti sovraesposti nel caso di flusso unidirezionale e radiale rispettivamente.

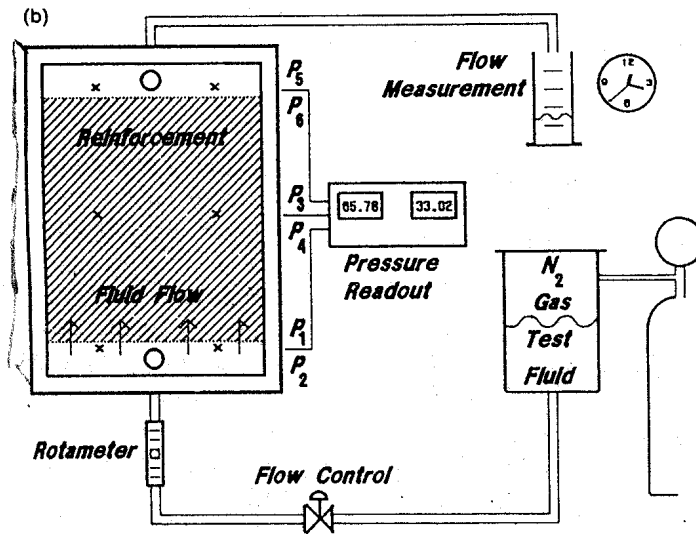


Fig.2.1 Apparecchiatura per la misura di permeabilità mediante l'applicazione di un flusso unidirezionale.

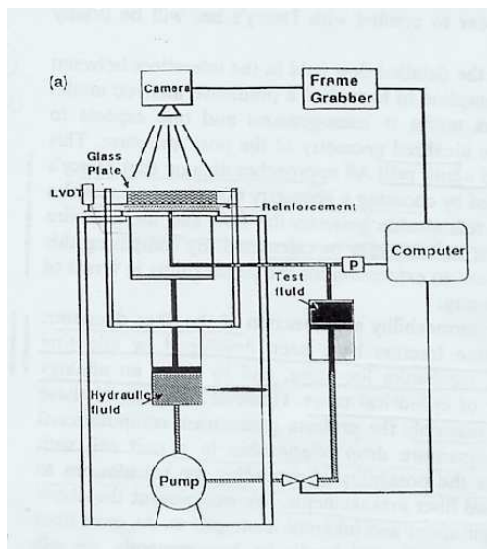


Fig.2.2 Apparechiatura per la misura di permeabilità mediante l'applicazione di un flusso radiale

2.2.3 Tecnica di misura della permeabilità: flusso a compressione

A differenza delle tecniche di misura della permeabilità precedentemente esposte e basate sul flusso di un fluido newtoniano di viscosità nota attraverso l'applicazione di una pressione, questa tecnica è basata sul controllo del flusso del fluido dovuto ad un'azione di compressione.

Questa tecnica presentata da Buntain e Bikerton [19], ha il notevole vantaggio di riuscire a caratterizzare la permeabilità del rinforzo al variare della frazione volumetrica dello stesso, V_f , all'interno del laminato, con un unico esperimento.

Questa tecnica prevede il posizionamento di strati di rinforzo all'interno di un semistampo rigido; la preforma viene poi completamente impregnata da un fluido newtoniano di viscosità nota η . A questo punto, si posiziona il semistampo superiore, anch'esso rigido, in

modo da costringere la preforma tra i due semistampi. I semistampi vengono quindi compressi ad una velocità che indichiamo con h' , avendo indicato con h la distanza tra gli stessi. La compressione imposta comporta un flusso del fluido in uscita dalla preforma, generando così un campo di pressione all'interno. Monitorando la pressione del fluido al centro dello stampo indicata con P_0 , la permeabilità viene misurata al crescere di V_f . Al variare della distanza dei semistampi e quindi dello spessore della cavità così come di V_f , si ottiene una misura continua della permeabilità isotropa.

Si suppone che la deformazione avvenga solo nella direzione dello spessore, mentre il campo di pressioni è supposto essere tridimensionale. Inoltre, si considera il rinforzo trasversalmente isotropo e la permeabilità uguale in tutte le direzioni nel piano. Si considera che il fluido saturi completamente il rinforzo e che il flusso segua la legge di Darcy (1):

$$\underline{v} = -\underline{K}/\eta \cdot \underline{\nabla}P$$

Considerando la geometria in figura 2.3 ed assumendo che la velocità di deformazione della preforma, e quindi la frazione di volume di fibre, sia costante attraverso lo spessore, il campo di pressione può essere espresso in funzione di r e z come segue:

$$K \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial P}{\partial r} \right) + K_{zz} \left(\frac{V_f}{V_0} \right)^2 \frac{\partial^2 P}{\partial z^2} = -\eta \frac{\dot{V}_f}{V_f} \quad (14)$$

dove K è la permeabilità isotropa nel piano, e \dot{V}_f rappresenta la velocità di variazione della frazione volumetrica di fibre.

Indicando con h_0 lo spessore del laminato iniziale ovvero appena prima che la deformazione abbia inizio, sussistono le seguenti relazioni tra la frazione di volume di fibre e lo spessore del laminato:

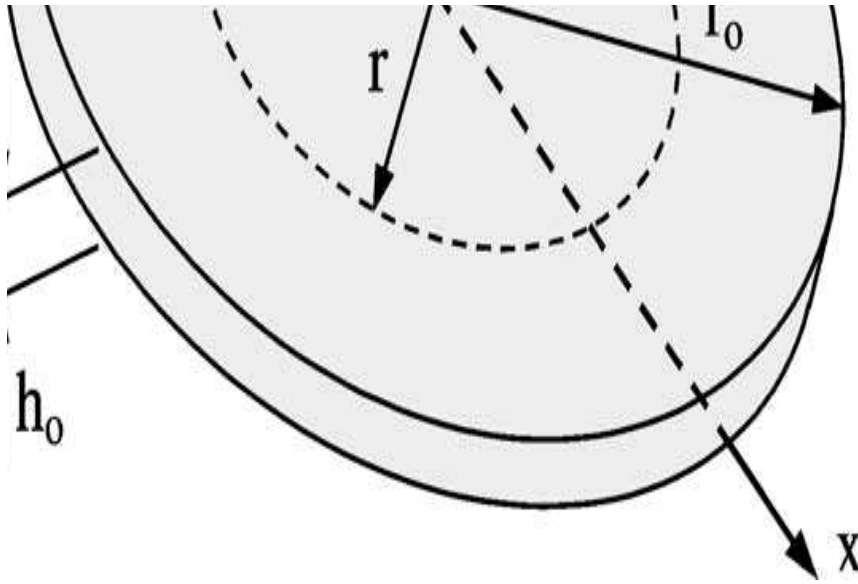


Fig.2.3 Geometria per il modello di misura di permeabilità mediante l'applicazione di un flusso a compressione

$$\frac{V_f}{V_0} = \frac{h_0}{h}, \quad (15)$$

$$\frac{\dot{V}_f}{V_f} = \frac{\dot{h}}{h}, \quad (16)$$

Dalle (15) e (16), la (14) si trasforma come segue:

$$K \frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial P}{\partial r} \right) + K_{zz} \left(\frac{h_0}{h} \right)^2 \frac{\partial^2 P}{\partial z^2} = \eta \frac{\dot{h}}{h}. \quad (17)$$

Utilizzando i seguenti parametri adimensionali:

$$\bar{r} = \frac{r}{R}, \quad \bar{z} = \frac{z}{h}, \quad \bar{P} = P \bigg/ \frac{\eta h r_0^2}{hK}, \quad (18)$$

la (17) viene adimensionalizzata come segue:

$$\frac{1}{\bar{r}} \frac{\partial}{\partial \bar{r}} \left(\bar{r} \frac{\partial \bar{P}}{\partial \bar{r}} \right) + m \frac{\partial^2 \bar{P}}{\partial \bar{z}^2} = 1, \quad (19)$$

dove $m = (K_{zz}/K)(h_0^2 r_0^2 / h^4)$.

Le condizioni al contorno per la soluzione della (19) sono le seguenti:

$$\frac{\partial \bar{P}}{\partial \bar{z}} = 0, \quad \text{per } \bar{z} = 0, 1, \quad (20)$$

$$\frac{\partial \bar{P}}{\partial \bar{r}} = 0, \quad \text{per } \bar{r} = 0, \quad (21)$$

$$\bar{P} = 0, \quad \text{per } \bar{r} = 1. \quad (22)$$

La prima condizione discende dal fatto che il fluido non penetra al di sopra del semistampo superiore e al di sotto di quello inferiore. La seconda condizione deriva dalla simmetria del campo di pressione nell'intorno dell'asse per $\bar{r} = 0$; la (22) è dovuta alla considerazione che il fluido può scorrere liberamente al di là dell'angolo esterno della preforma, e la pressione deve quindi annullarsi in questo punto.

L'equazione (19) è un'equazione differenziale disomogenea a derivate parziali, un'equazione in forma di Poisson, ha quindi una forma del tipo:

$$\bar{P}(\bar{r}, \bar{z}) = \bar{S}(\bar{r}, \bar{z}) + \bar{Q}(\bar{r}, \bar{z}). \quad (23)$$

La soluzione particolare è:

$$S(r, z) = \frac{1}{4}(r^2 - 1) \quad (24)$$

Inserendo la (24) e la (23) nella (19), si ottiene:

$$\frac{1}{r} \frac{\partial}{\partial r} \left(r \frac{\partial Q}{\partial r} \right) + m \frac{\partial^2 Q}{\partial z^2} = 0. \quad (25)$$

La (25) si risolve con le seguenti condizioni al contorno:

$$\frac{\partial Q}{\partial z} = 0, \quad \text{per } z = 0, 1, \quad (26)$$

$$\frac{\partial Q}{\partial r} = 0, \quad \text{per } r = 0, \quad (27)$$

$$Q = 0, \quad \text{per } r = 1. \quad (28)$$

La soluzione del sistema (25)-(28) è banale, $Q(r, z) = 0$.

Individuata quindi la soluzione completa della (19) trasformando la soluzione nelle variabili dimensionali, si ottiene:

$$P(r) = \frac{\eta \dot{h}}{4Kh} (r^2 - r_0^2)^2. \quad (29)$$

Per la misura della permeabilità mediante la tecnica a compressione, la pressione del fluido è quindi solo funzione di r , e K_{zz} non ha influenza. K può quindi essere determinato misurando la pressione in un singolo punto all'interno dello stampo. Ponendo $r=0$, si

ottiene la relazione desiderata tra K , i parametri sperimentali (η, \dot{h}, h, r_0) e la pressione P_0 al centro dello stampo:

$$K = \frac{-\eta \dot{h}}{4P_0 h} (r_0^2). \quad (30)$$

Il segno negativo è dovuto al fatto che h decresce nel tempo ed \dot{h} è perciò negativo.

Il test è quindi effettuato disponendo degli strati di rinforzo opportunamente pesati, e mantenendo una distanza h tra i due semistampi corrispondente ad un desiderato valore di V_f . Successivamente viene iniettato lentamente il fluido attraverso un orifizio posizionato al centro dello stampo, portando la preforma a completa saturazione. A questo punto, i semistampi vengono forzati uno contro l'altro ad una determinata velocità costante, monitorando nel tempo la pressione al centro dello stampo mediante un trasduttore e registrando l'andamento di $h(t)$, dalla (30) si ottiene una misurazione continua della permeabilità al variare del contenuto volumetrico di rinforzo. In figura 2.4 è mostrato un tipico set-up per la misura della permeabilità mediante la tecnica di flusso a compressione.

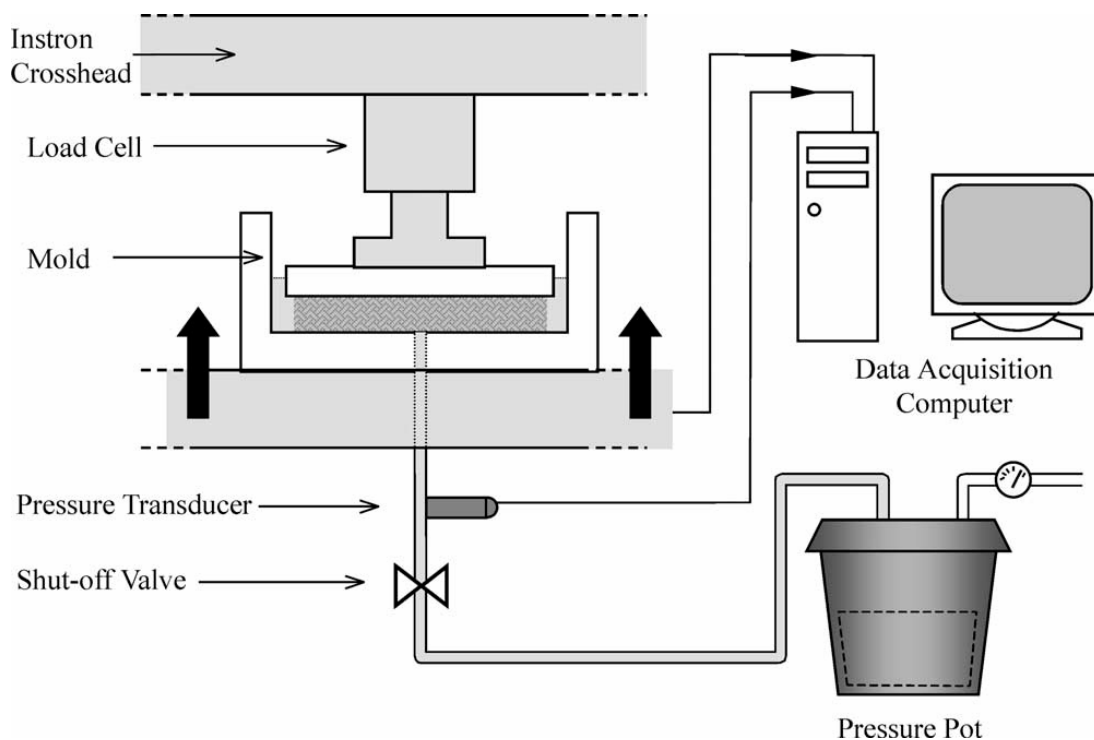


Fig.2.4 Da Buntain, Bikerton, Composite Part A 2003:Apparecchiatura per la misura di permeabilità mediante l'applicazione di un flusso a compressione

2.2.3 Tecnica di misura della permeabilità: metodo ad ultrasuoni.

Questo metodo, a differenza dei test di misura di permeabilità attraverso flusso unidirezionale e radiale, sopra esposti ed ampiamente consolidati in letteratura, si propone la determinazione della permeabilità trasversale del rinforzo.

Il metodo si basa sul principio che la propagazione delle onde acustiche attraverso il mezzo costituito da rinforzo e liquido (quindi la parte del rinforzo già impregnata dal fluido) ha una velocità differente rispetto a quella corrispondente alla propagazione attraverso il solo rinforzo. Partendo da tale principio, un segnale acustico viene inviato, perpendicolarmente

ad una preforma costituita da vari strati di rinforzo, ed è ricevuto da un trasduttore di ultrasuoni posizionato sul lato opposto [20]. Gli strati di fibra vengono quindi infiltrati con un liquido nella direzione dello spessore, si vengono così a creare due mezzi con differenti velocità del suono. Conseguentemente, il tempo necessario affinché l'onda acustica propaghi dalla sorgente attraverso i due mezzi fino a raggiungere il ricevitore (TOF) dipende dai valori delle distanze ricoperte nei due mezzi, e quindi dalla dimensione dello spessore già raggiunto dal fluido. Il TOF (time of flight), indicato di seguito con t_R , risulta quindi la somma dei tempi di attraversamento dei due mezzi come illustrato nel diagramma in figura 2.5, dal quale si evince, ad esempio, che all'aumentare dello spessore infiltrato e quindi del mezzo 2, cui corrisponde una più alta velocità di propagazione, si ottiene una diminuzione del TOF.

Indicando con c_1 e c_2 , le velocità di propagazione dell'onda acustica nei mezzi 1 e 2 rispettivamente, z_R la distanza tra sorgente e ricevitore e con z_f lo spessore della zona infiltrata, l'espressione del TOF risulta perciò essere:

$$t_R = \frac{z_f}{c_2} + \frac{z_R - z_f}{c_1} + T_0, \quad (31)$$

dove T_0 è una costante dipendente dal tempo di offset.

La variabile di interesse è la posizione dell'interfaccia z_f (coordinata nella direzione dello spessore), che dalla (31) risulta essere:

$$z_f = C t_R + z_0 \quad (32)$$

dove :

$$z_f = \frac{c_1 c_2}{c_1 - c_2}, \quad z_0 = C \left(\frac{-z_R}{c_1} - T_0 \right). \quad (33)$$

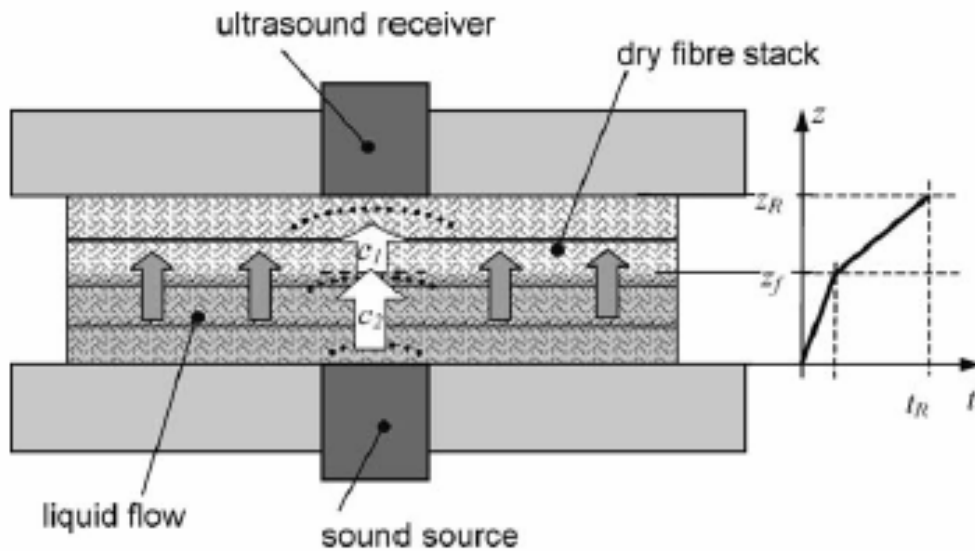


Fig.2.5 Da Stoven e collaboratori Composite Part A, 2003:Set-up per la misura di permeabilità mediante l'applicazione del metodo a ultrasuoni

2.2.5 Tecnica di misura della permeabilità: metodo del gas di prova

La misura di permeabilità mediante gas, è un tipo di test *in situ* atto a caratterizzare la permeabilità nel piano del rinforzo. Tale tecnica è di tipo online perchè permette una valutazione della permeabilità del rinforzo nello stesso arrangiamento del processo di produzione, la fase di misura è, però, separata ed antecedente all'infiltrazione della preforma da parte della resina che andrà a costituire la matrice del materiale composito.

Nei processi di produzione di materiali compositi di tipo liquid molding, le caratteristiche del moto del fluido sono in accordo con la legge di Darcy, ed il processo di infusione può quindi essere visto come il moto di un fluido attraverso un mezzo poroso; in questo tipo di test, l'utilizzo di un gas sembrerebbe in disaccordo con i requisiti richiesti dalla legge di Darcy, infatti il gas è un fluido comprimibile, ha un comportamento non inerziale ed il moto derivante non è di tipo laminare. Tuttavia, per valori del numero di Reynolds sufficientemente piccoli (preferibilmente per $Re < 0.1$), gli effetti di inerzia e comprimibilità del fluido possono essere trascurati ed il moto può essere considerato laminare e la permeabilità del rinforzo al gas può essere considerata come un mezzo poroso alla Darcy [21].

Poiché il profilo di pressione è, in questo caso, il risultato della resistenza al moto attraverso un mezzo poroso, il profilo ed il gradiente di pressione sono direttamente legati alla permeabilità del mezzo al gas. La misura di pressione è più economica e semplice rispetto alla misura della velocità del moto e questo rappresenta uno dei vantaggi di questo tipo di test.

I laminati prodotti mediante tecniche di liquid molding, sono generalmente poco spessi, ed il moto nella direzione dello spessore è quasi sempre trascurabile rispetto al moto nel piano degli strati di rinforzo; in una situazione del genere, il gradiente di pressione nella direzione normale alla direzione del flusso risulta trascurabile ed una misura di pressione superficiale risulta giustificabile.

In figura 2.6, è mostrato il set-up sperimentale proposto da Ding e collaboratori [21], per la caratterizzazione della permeabilità planare con tale tecnica, per misurare la pressione superficiale, sono stati creati dei fori sulla superficie del semistampo inferiore ivi sono stati inseriti, tramite dei tubi, dei trasduttori di pressione ortogonalmente alla direzione del moto del gas. Le differenze tra la pressione locale e la pressione superficiale, dipendono dalla grandezza del gradiente normale di pressione, che dipende dal rapporto tra la dimensione normale e quella planare, per questa ragione, questa tecnica è applicabile solo per la caratterizzazione di rinforzi per processi LCM di laminati con dimensioni planari molto sviluppate rispetto allo spessore, ossia per laminati sottili.

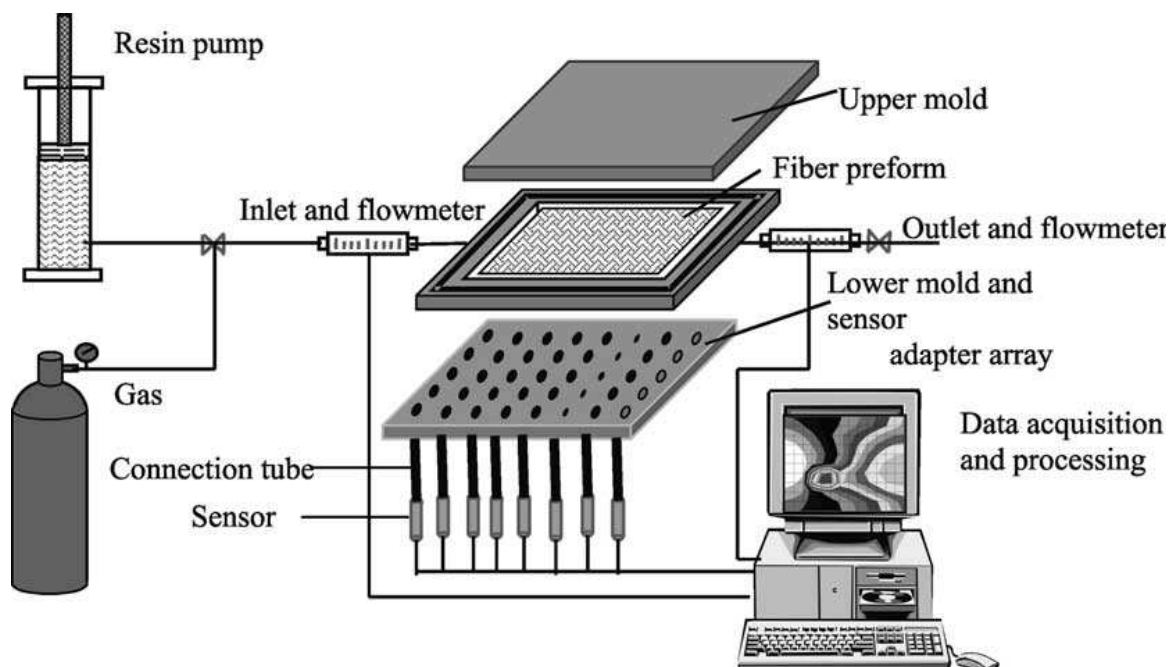


Fig.2.6 Da Ding e collaboratori, Composites Part A, 2003: Set-up per la misura di permeabilità mediante la misura di pressione di un gas di prova.

2.2.6 Tecnica di misura della permeabilità: metodo dei sensori elettrici

Le tecniche di misura di permeabilità mediante l'utilizzo di sensori elettrici, si basano sulle differenti caratteristiche elettriche del rinforzo e del fluido di test. Queste tecniche sono di tipo on-line ed il fluido di test può essere la stessa resina utilizzata per realizzare i laminati in composito, eseguendo così la caratterizzazione del rinforzo durante la fase di

infiltrazione del processo di produzione stesso. La tecnica più semplice, in quest'ambito, è quella delle resistenze aperte applicabile nel caso di rinforzi elettricamente non conduttivi (ad es. fibre di vetro). Questa tecnica consiste nell'inserire dei fili metallici, collegati agli elettrodi di un multimetro, all'interno dei vari strati di fibre secche da impregnare, si creano così dei circuiti elettrici aperti; tra le estremità dei fili metallici si ha ovviamente una resistenza elettrica infinita. Il passaggio del fluido conduttivo chiude il circuito, la corrispondente variazione di resistenza letta sullo strumento di misura ci informa quindi dell'avvenuta impregnazione nel punto in cui è stato inserito il sensore. I set-up realizzati per la misura di permeabilità mediante sensori elettrici sono in genere più complicati di quello appena descritto, al fine di ridurre l'invasività (che crea un'alterazione della struttura della preforma e quindi della permeabilità della stessa) e per poter essere applicati anche in caso di rinforzi elettricamente conduttivi (ad es. fibre di carbonio); in ogni caso il principio di base rimane quello appena illustrato.

In figura 2.7 è mostrato il set-up realizzato da Hoes e collaboratori [22], anche in questo caso i sensori sono costituiti da semplici fili metallici, questi sono però inseriti in dei fori creati sulla superficie dello stampo ed isolati dallo stampo stesso mediante un rivestimento di nylon. L'adesione tra la copertura e lo stampo è ottenuta poi attraverso l'applicazione di una resina epossidica. Lo stampo è sottoposto ad un piccolo voltaggio, all'avanzare del fronte del flusso nel materiale, il fluido scorre anche sui sensori elettrici creando un ponte conduttivo tra lo stampo ed i sensori. Si genera una piccola corrente elettrica monitorata dal sistema di acquisizione. Acquisendo anche i tempi corrispondenti alle variazioni di intensità di corrente registrata e conoscendo la pressione di iniezione, come al solito, l'applicazione della legge di Darcy permette di calcolare la permeabilità del rinforzo.

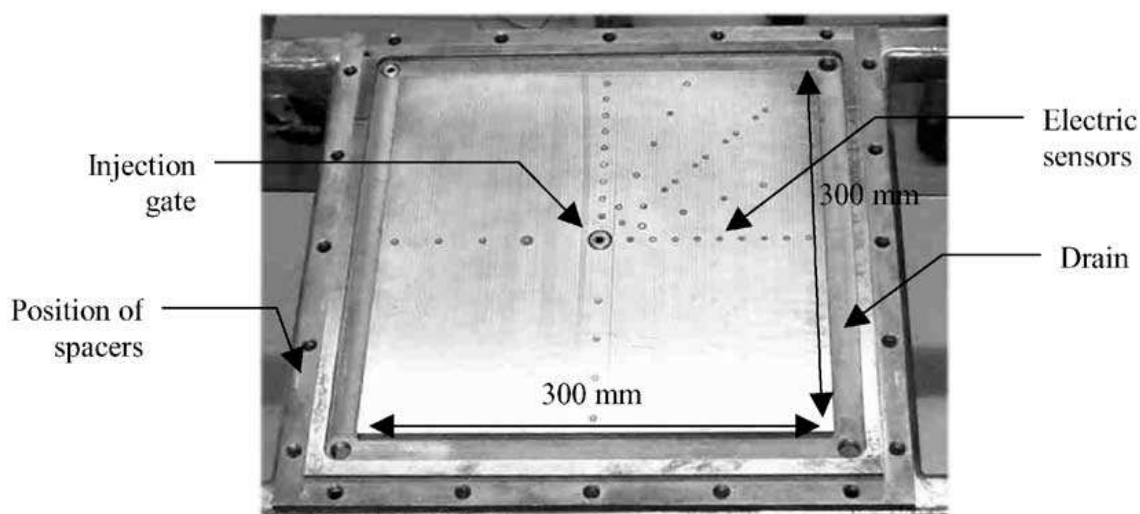


Fig.2.7 Da Hoes e collaboratori, *Composites Part A*: Set-up per la misura di permeabilità mediante l'utilizzo di sensori elettrici

2.2.7 Tecnica di misura della permeabilità: metodo dei sensori EWF

La tecnica basata sull'utilizzo di sensori a fibra ottica di tipo EWF (Evanescent, Wave, Fluorescence) è un'altra tecnica in situ che permette di monitorare l'avanzamento del fronte del flusso della resina o di fluido di prova, all'interno della preforma e di riuscire quindi a stimare la permeabilità della stessa mediante l'applicazione della legge di Darcy, noto che sia il gradiente di pressione e la viscosità del fluido.

Questa tecnica è particolarmente poco invasiva, poiché, teoricamente, permette il monitoraggio del flusso del fluido attraverso l'utilizzo di un unico sensore di lunghezza pari a quella del rinforzo da infiltrare [23].

Il fluido di prova, o la stessa resina costituente la matrice del rinforzo, viene additivato con dei fluorofori, ed il sensore EWF è in grado di rilevare la luce fluorescente dei fluorofori disciolti nel fluido. Le onde evanescenti, all'interfaccia tra fluido e rinforzo eccitano i fluorofori nella zona circostante causando la loro fluorescenza. Le evanescenze vengono

poi indirizzate verso la fibra ottica e propagate al sistema di rilevamento. Il campo evanescente ha luogo all'interfaccia della fibra e nelle zone circostanti, decadendo poi esponenzialmente alle spalle dell'interfaccia. E' stata trovata una relazione lineare che lega l'intensità della fluorescenza misurata alla lunghezza di fibra ricoperta dal liquido contenente fluorofori, così come mostrato in figura 2.8. Per questa ragione, disponendo una fibra lungo tutta la lunghezza della preforma da infiltrare si ottiene un controllo della posizione del fronte del flusso in funzione dell'intensità della fluorescenza.

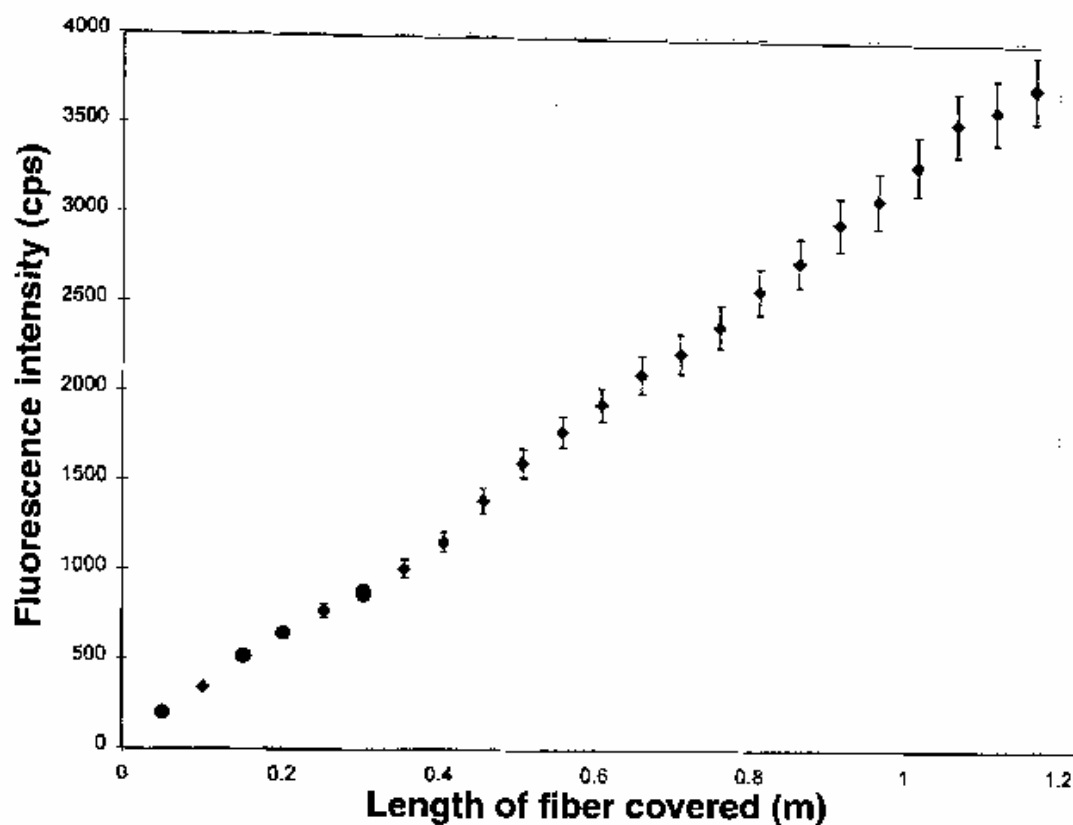


Fig.2.8 da R. Mathur, S.Advani e altri: Relazione lineare sperimentale tra intensità della fluorescenza e lunghezza della fibra ricoperta.

PARTE SECONDA

MATERIALI E METODI

CAPITOLO 3

Materiali e metodi

Nel seguente capitolo, si vuole fornire una breve descrizione dei materiali e dei metodi utilizzati nel corso della parte sperimentale, successivamente discussa nella parte terza del seguente lavoro. In particolare si descriveranno le fibre di carbonio e la resina epossidica, utilizzate per la produzione di strutture mediante Vacuum Assisted Resin Transfer Molding. Si descrivono inoltre le apparecchiature utilizzate per il monitoraggio del flusso della resina e per la caratterizzazione meccanica dei provini ottenuti e le metodologie di caratterizzazione chemoreologiche, *con i relativi backgrounds*, teorici della resina utilizzata.

3.1 FIBRE DI CARBONIO

Le fibre di carbonio sono state introdotte a metà degli anni '60 per soddisfare le esigenze dell'industria aerospaziale, che richiedeva fibre aventi proprietà analoghe ma modulo superiore alle fibre di vetro. Tuttavia, soltanto nel decennio seguente, la resistenza e il modulo hanno raggiunto valori sufficientemente elevati per impieghi aerospaziali, dando vita ad una nuova generazione di compositi, caratterizzati da resistenza e, soprattutto modulo, tanto elevati in valore assoluto, da divenire i primi materiali polimerici competitivi con i metalli, nelle applicazioni strutturali [36].

Le fibre di carbonio sono composte al 99% da carbonio granitico chimicamente puro, avente una struttura cristallina esagonale imperfetta, in cui i cristalli sono disposti in piani paralleli tra loro.

Le proprietà meccaniche delle fibre di carbonio possono essere migliorate riducendo i microdifetti strutturali. Ciò è ottenuto con un forte riscaldamento del materiale di partenza a temperature intorno ai 2000°C, ottenendo una maggiore compattazione dei piani cristallini.

I vari tipi di fibre di carbonio sono ottenuti mediante pirolisi in atmosfera inerte di fibre polimeriche, che rappresentano il materiale di partenza, detto precursore. I tipi di precursore sono: rayon, poliacrilonitrile (PAN), catrame e pece.

Le fibre utilizzate nella parte sperimentale del presente lavoro, sono TENAX HTA 52, sono delle fibre lunghe sotto forma di tessuto unidirezionale realizzate utilizzando PAN come precursore.

Tali fibre sono ottenute mediante un processo di fabbricazione che prevede diverse fasi: filatura (trasforma il polimero in filamento), ossidazione, carbonizzazione mediante riscaldamento in atmosfera inerte da 300 a circa 1500°C , grafitizzazione (riscaldamento in atmosfera inerte ad oltre 2000°C).

Il PAN è un polimero lineare contenente gruppi nitrili. La fibra PAN è inizialmente in forma di tows avvolti su bobine. Per evitare che la carbonizzazione distrugga la fibra e la orientazione degli atomi di carbonio, dapprima è ossidata a velocità e tensioni controllate, poi, per ottenere al maggiore concentrazione di C, è carbonizzata in atmosfera inerte eliminando così, sottoforma gassosa, le sostanze indesiderate.

La carbonizzazione è sede di cambiamenti fisici della fibra, che da una forma tessile dotata di resistenza scarsa, modulo di circa 15GPa, allungamento di circa 10%, si trasforma in una fibra ceramica fragile, con un resistenza e moduli notevoli e allungamento di 1-2%; la massa volumica passa 1.45 a 1.7 g/cm³ e oltre, il diametro da 10-15 a 6-9 µm.

La successiva grafitizzazione serve ad innalzare il modulo e quindi avviene sotto una tensione opportuna, ha una durata di pochi minuti e può essere aggiunta al ciclo produttivo, oppure, avendo le fibre ad alto modulo mercato limitato, effettuata separatamente. L'ultimo stadio comprende il trattamento superficiale e la applicazione dei sizes (sizing). Il sizing è semplicemente un processo protettivo che migliora la maneggiabilità e non l'adesione alla matrice e consiste nell'applicazione di opportune resine compatibili con le matrici utilizzate nel composito.

In relazione alle proprietà meccaniche, le fibre di carbonio sono classificate in:

- Alta resistenza (HT): sono caratterizzate da resistenza superiore a 4000 MPa, modulo di circa 250 GPa e allungamento a rottura di circa 1,5÷1,9 %;
- Alto modulo (HM): caratterizzate da un modulo di 350÷500 GPa, resistenza di circa 2000 MPa ed allungamento a rottura di circa 0,5%;
- Modulo intermedio (IM): resistenza simile alle HT, modulo vicino ai 300 GPa e allungamento a rottura prossimo a 1,5%.

La resistenza ed il modulo dipendono anzitutto dalla composizione chimica del precursore (massima resistenza per le PAN), secondariamente dal riscaldamento finale e dal grado di orientamento assiale dei piani cristallini interni alla fibra (soprattutto per le fibre di rayon).

Per quanto riguarda specificatamente le fibre di PAN, resistenza e modulo sono influenzati dalla velocità di riscaldamento nella carbonizzazione (un valore ottimale è circa 20°C/min). Il modulo cresce con la temperatura di grafittizzazione fino a 2800°C, mentre la resistenza aumenta al diminuire del diametro.

I filamenti di carbonio hanno diametro pari a 5-12 µm, è quindi molto difficile maneggiarli e processarli per trasformarli in prodotti finiti in modo affidabile. Per questo motivo, sono riuniti in fasci di 1000-16000 filamenti individuali ed avvolti su rocchetti o intessuti per produrre mat o tessuti.

Le fibre di carbonio si trovano in commercio sia sotto forma di fibre lunghe che di fibre corte. Le fibre lunghe sono utilizzate in forma di tow o strand, yarn, nastri unidirezionali, mat, tessuti o stuoie. Nel nostro caso, il rinforzo maggiormente utilizzato per la realizzazione e l'ottimizzazione del processo di V.A.R.T.M. è stato un tessuto unidirezionale, di nome commerciale TENAX HTA 52, dotato di una resistenza a trazione di **3950 MPa** e di un modulo elastico di **238 GPa**.

3.2 RESINA EPOSSICA HEXCEL RTM 6

La resina utilizzata per l'infiltrazione del rinforzo in fibre di carbonio e per la realizzazione quindi di pannelli in materiale composito mediante V.A.R.T.M., è stata la resina HexFlow®RTM 6 prodotta da Hexcel.

La HexFlow®RTM 6 è una resina monocomponente già degasata, specificamente sviluppata per i settori aeronautico ed aerospaziale da utilizzarsi in processi di tipo V.A.R.T.M. ed R.T.M.

I principali vantaggi della resina in esame sono:

- Sistema monocomponente
- Degasata e pronta per l'uso
- Alta temperatura di transizione vetrosa
- Bassa pressione di iniezione
- Basso assorbimento di umidità
- Lungo tempo di iniettabilità (circa 150 minuti alla temperatura consigliata)
- Cicli di cura brevi

La tabella 3.1 indica i tempi di cura a varie temperature

Temperatura (°C)	Tempo (Minuti)
120	>240
140	95
180	30
210	12
240	5

Tab3.1. tempi di cura forniti dal produttore

La resina RTM 6 ha una densità di 1.11g/cm³ quando è non curata e 1.14g/cm³ dopo la cura. Di seguito si riporta le specifiche di processo indicate dal produttore per l'utilizzo in processi di tipo RTM [24].

- Preriscaldare la resina a 80°C
- Preriscaldare stampo e preforma a 120°C
- Iniettare la resina (a 80°C) sotto vuoto o a bassa pressione (1-3 bar)
- Cura nello stampo: 75 minuti a 160°C
- Post-Cura: 120 minuti a 180°C (1°C/min)

In tabella 3.2 sono indicate le caratteristiche meccaniche pubblicate dal fornitore.

	Trazione	Flessione
Resistenza(MPa)	75	132
Modulo (Mpa)	2890	3300
Deformazione (%)	3.4	
Normativa	ASTM D638	ASTM D790

Tab.3.2 Caratteristiche meccaniche fornite dal produttore

3.3 MATERIALI AUSILIARI PER LA PREPARAZIONE DEL SACCO A VUOTO

La preparazione del sacco a vuoto, prevede l'utilizzo di un materiale da sacco, all'interno del quale si dispone la preforma di rinforzo, i sistemi di iniezione della resina e di aspirazione

dell'aria, il distributore ed un film distaccante. Il materiale del sacco può essere chiuso su se stesso e successivamente adagiato su di una piastra metallica o chiuso mediante sigillante sulla piastra stessa.

Il materiale da sacco, mostrato in figura 3.1 , utilizzato per la realizzazione di strutture planari mediante V.A.R.T.M. è stato il Wrightlon® nylon bagging film fornito dalla Airtech. In tabella 3.3 sono mostrate le principali caratteristiche di questo materiale [25].

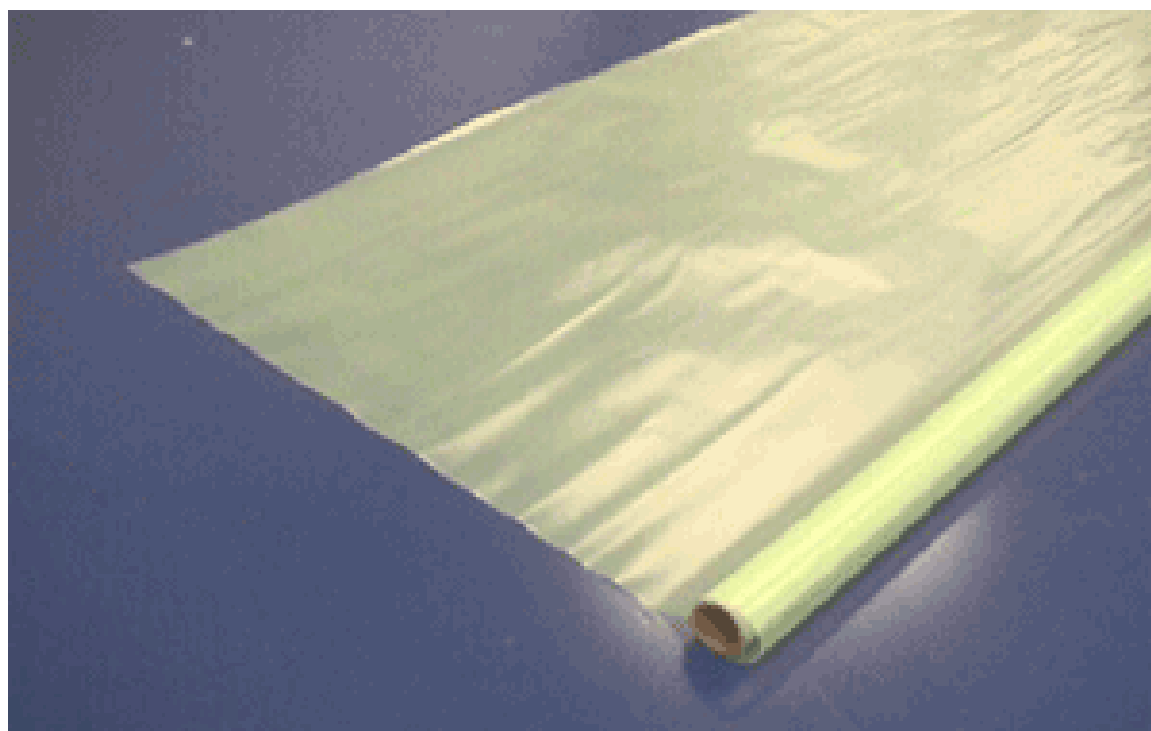


Fig. 3.1 Wrightlon® nylon bagging film

Elongazione a rottura (%)	375
Resistenza a trazione (PSI)	8000
Max Temperatura di utilizzo (°C)	215
Densità (g/cm ³)	1,14
Inflammabilità	Auto estinguente

Tab.3.3 Wrightlon® nylon bagging film proprietà meccaniche fornite dal produttore

Il sigillante utilizzato è stato Airtech AT-200Y in rotoli, tale sigillante assicura perfetta tenuta fino ad una temperatura di utilizzo di 204°C.

Il sistema di iniezione è consistito in un tubo in PET collegato ad una spirale in PET all'interno del sacco e ad un becker di vetro all'esterno posizionato su di una piastra riscaldante a temperatura collegata; all'interno del becker è stata disposta la resina a pressione atmosferica. Il sistema di aspirazione è costituito da un tubo a spirale in PET all'interno del sacco, collegato con un tubo a vuoto ad una pompa a vuoto posizionata all'esterno del sacco.

Il film distaccante utilizzato è il Wrightlon® 5200B della Aitech, mostrato in fig.3.2, e le cui caratteristiche meccaniche e termiche sono sintetizzate in tabella 3.4 [25].

Il peel-ply utilizzato è stato Airtech Econolease, mostrato in fig.3.3, la massima temperatura di utilizzo è 204°C ed ha uno spessore di 0.001 cm.



Fig.3.2 Wrightlon® 5200B

Elongazione a rottura (%)	100
Resistenza a trazione (PSI)	14000
Max Temperatura di utilizzo (°C)	204
Densità (g/cm ³)	1,37

Tab.3.4 Wrightlon® 5200B, proprietà meccaniche fornite dal produttore



Fig.3.3 Peel-Ply Airtech Econolease

3.4 DIFFERENTIAL SCANNING CALORIMETRY (DSC)

Ogni qual volta un materiale subisce un cambiamento di stato, per esempio una fusione o una reazione chimica, viene assorbito o rilasciato calore. Esistono diverse tecniche per seguire la cura di un materiale termoindurente. Ognuna di queste tecniche, consiste, fondamentalmente, nel misurare direttamente o indirettamente una grandezza fisica correlata allo stato di cura del sistema in osservazione. Il Differential Scanning Calorimetry misura la velocità con cui il calore è assorbito o rilasciato dal campione rispetto a quello di un materiale di riferimento. Si possono distinguere due diversi tipi di scansione calorimetria:

- **Power Compensation DSC**, che principalmente determina la differenza tra l'energia fornita al materiale e quella fornita al materiale di riferimento, con i due materiali posizionati in due celle diverse;
- **Heat Flux DSC**, che misura il flusso di calore tra il materiale e il materiale di riferimento utilizzando una configurazione con una singola cella contenente entrambi i campioni.

La tecnica di monitoraggio della cura del DSC si basa sui seguenti presupposti:

- il gradiente di temperatura all'interno dei campioni è trascurabile;
- la velocità di reazione è proporzionale al flusso di calore sviluppato;
- per una scansione dinamica, il flusso di calore associato con il calore specifico del materiale può essere sottratto utilizzando un appropriato baseline.

La strumentazione utilizzata per il monitoraggio della cinetica di cura è un DSC TA Instruments modello 2920, equipaggiato con un sistema di raffreddamento RCS, funzionante in un campo di temperature da -90°C a 400°C .

Sono state effettuate scansioni dinamiche, a velocità di riscaldamento costante al fine di determinare il calore totale di reazione, ΔH_T , che corrisponde a tutto il calore rilasciato dal sistema durante la cura completa. Il calore totale di reazione è indipendente dalla velocità di riscaldamento; campi di velocità consigliati sono 1-20 K/min, anche se i fenomeni di vetrificazione devetrificazione avvengono solo a basse velocità di riscaldamento. Per usi industriali, velocità di riscaldamento inferiori ad 1 K/min non sono adottabili a causa dei lunghi tempi di cura e conseguenti alti costi di produzione. Per queste ragioni, sono state utilizzate velocità di riscaldamento di 5 e 10 K/min. I risultati ottenuti sono in ottimo accordo con altri pubblicati in letteratura, in virtù di tale corrispondenza, ulteriori scansioni, a differenti velocità di riscaldamento, non sono state effettuate e si è invece deciso di procedere sulla base dei sopramenzionati, set di dati sperimentali.

Per ridurre il gradiente termico all'interno del campione, nell'ambito delle prove dinamiche effettuate, il peso del provino è di circa 3-4 mg. Il grado di cura da ogni temperatura T può essere ottenuto dividendo il calore sviluppato fino al raggiungimento di tale temperatura T con l'entalpia totale di reazione ΔH_T :

$$\alpha = \frac{H(T)}{\Delta H_T}, \quad (34)$$

dove

$$H(T) = \int_{T_0}^T \frac{dH}{dT} \cdot dT \quad (35)$$

Il limite inferiore dell'integrale T_0 è la temperatura più bassa a cui inizia a svilupparsi calore, mentre T è la temperatura a cui si vuole calcolare il grado di conversione.

3.5 TEMPERATURA DI TRANSIZIONE VETROSA

La temperatura di transizione vetrosa (T_g) è tra i parametri che più fortemente caratterizzano il sistema di polimerizzazione. Nel caso di resine termoidurenti, la T_g può essere considerata un parametro idoneo a seguire in modo univoco il cambiamento strutturale del sistema, che avviene, durante la reazione di polimerizzazione, dovuto alle particolari condizioni applicate.

Il valore della T_g si determina come il punto di flesso del flusso di calore del diagramma del DSC in una scansione dinamica di un provino precedentemente curato. I valori di T_g relativi alla resina RTM6, sono stati ricavati da letteratura dalla tesi di dottorato di Karkanis [26].

3.6 GELIFICAZIONE E VETRIFICAZIONE

La reazione di polimerizzazione delle resine termoidurenti è caratterizzata da due fenomeni di cruciale importanza per l'ottimizzazione del processo di produzione, come anche per la qualità dello stesso pezzo finale: *gelificazione e vetrificazione*.

Gelificazione: è definita come l'incipiente formazione di una rete tridimensionale di peso molecolare infinito. Prima della gelificazione, il sistema non curato è solubile e fusibile, mentre dopo la gelificazione sono presenti componenti sia solubili (frazione sol) che insolubili (frazione gel) [27].

Vetrificazione: è la trasformazione fisica del materiale dallo stato liquido o gommoso a quello vetroso. A questo stato, la reazione di polimerizzazione è quasi totalmente di diffusione controllata e la velocità di reazione è prossima allo zero [28].

Gli esperimenti effettuati nel seguente lavoro, per determinare il punto di gelificazione a diverse temperature sono stati eseguiti utilizzando un reometro rotazionale.

E' stata eseguita la tecnica sperimentale dinamica per determinare il punto di gelificazione a diverse temperature in un campo da 110°C a 180°C; il punto di gelificazione è stato determinato come intersezione tra il modulo di perdita (G'') ed il modulo dissipativo (G'').

3.7 REOMETRIA

La viscosità della resina RTM6, è stata misurata durante la cura a due differenti temperature.

Le misure sono state effettuate mediante l'utilizzo di un reometro Ares Rheometric Scientific. La geometria di misura usata è stato un sistema a piatti paralleli di 40mm, con il piatto inferiore fisso ed il piatto superiore oscillante ad una fissata frequenza.

Le misure sono state effettuate in regime oscillatorio ad una range di frequenza (fissa per ogni prova) variabile da 0.5 Hz ad 1 HZ, ed una deformazione variabile da 1.5% a 5 %.

Preventivamente, sono state effettuate delle prove di scansione di ampiezza di deformazione (*STRAIN SWEEP*) a frequenze di oscillazione fissate, per determinare l'ampiezza in cui è valida la viscoelasticità lineare.

Per determinare l'ampiezza in cui è valida la viscoelasticità lineare è necessario, infatti, valutare la dipendenza del modulo di rilassamento $G = \tau / \gamma$, dal tempo e dalla deformazione γ a taglio. In Figura 3.4 si vede l'andamento di G in funzione del tempo per diversi valori di γ :

Al di sotto di un valore critico di γ tutte le curve collassano su un'unica curva ed in tal caso si parlerà di *viscoelasticità lineare*; mentre per γ maggiori del valore critico si parlerà di *viscoelasticità non lineare*.

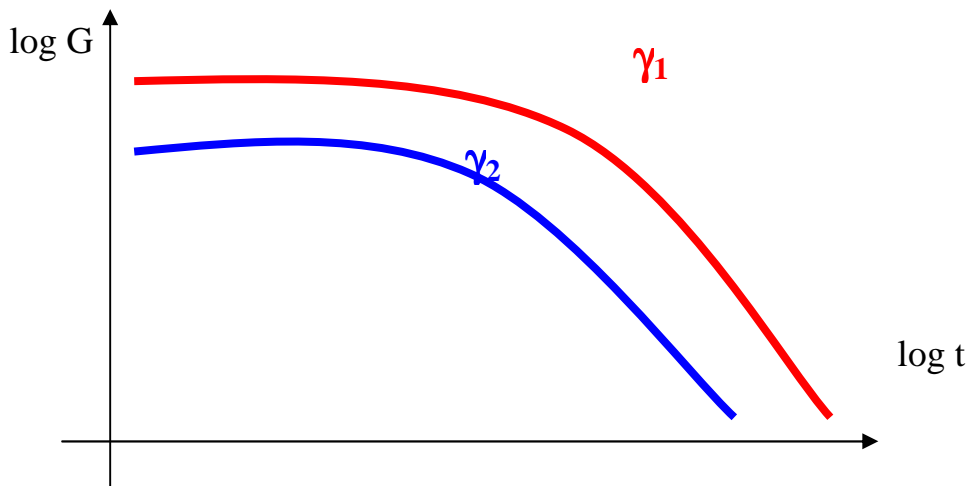


Fig.3.4 Diagramma logaritmico di G contro il tempo t ($\gamma_1 < \gamma_2$)

Dunque, nel caso di viscoelasticità lineare il modulo di rilassamento G perde la dipendenza dalla deformazione γ ed è funzione solo del tempo t .

Successivamente, si è proceduto con la prova di *shear* in oscillatorio scegliendo un valore di ampiezza inferiore al valore di γ critico in modo da essere nel campo della viscoelasticità lineare. In un esperimento dinamico, il materiale è sottoposto ad uno sforzo di taglio variabile con legge sinusoidale del tipo:

$$\gamma = \gamma_0 \sin(\omega t)$$

dove γ_0 e ω sono rispettivamente l'ampiezza e la pulsazione della deformazione. Banalmente si ottiene:

$$\frac{d\gamma}{dt} = \gamma' = \omega \gamma_0 \cos(\omega t)$$

In un solido elastico la sollecitazione è perfettamente in fase con la deformazione mentre, per un liquido viscoso, la risposta è in quadratura con la deformazione imposta. Per un fluido viscoelastico la risposta è intermedia tra i due casi precedenti, cioè la risposta è sfasata di un angolo δ compreso tra 0 e $\pi/2$. Per cui:

$$\tau = \tau_0 \sin(\omega t + \delta)$$

Dopo alcuni passaggi si ottiene che:

$$\tau = \gamma_0 G' \sin(\omega t) + \gamma_0 G'' \cos(\omega t)$$

in cui G' è il *modulo elastico dinamico* (o *storage modulus*) e G'' è il *modulo viscoso dinamico* (o *loss modulus*). Le due funzioni G' e G'' sono ovviamente delle proprietà viscoelastiche lineari. G' , il modulo elastico, fornisce informazioni sull'energia elastica accumulata durante la deformazione, mentre il modulo viscoso G'' tiene conto dell'energia dissipata come calore durante la deformazione.

L'angolo δ è detto *angolo di perdita* (loss angle), mentre $\tan \delta$ è il fattore di perdita ; ebbene, si ha che:

$$\tan \delta = \frac{G''}{G'}$$

Per un solido perfettamente elastico, G' è pari al modulo di taglio G e G'' è nullo ed ovviamente è nullo anche l'angolo di perdita δ , per un liquido viscoso, invece, è nullo G' mentre $\delta=\pi/2$.

E' inoltre possibile definire il *modulo complesso* G^* , come:

$$G^* = G' + iG''$$

ed il suo modulo:

$$| G^* | = \sqrt{G'^2 + G''^2}$$

E' possibile estendere alle viscosità le stesse definizioni date per i moduli; infatti, si può scrivere che:

$$\tau = \eta'' \dot{\gamma}_0 \sin(\omega t) + \eta' \dot{\gamma}_0 \cos(\omega t)$$

dove η' rappresenta la *viscosità dinamica*.

Per un fluido *Newtoniano* η' , la viscosità dinamica è pari alla viscosità η del fluido, mentre η'' è nulla. E' possibile definire la *viscosità complessa* η^* :

$$\eta^* = \eta' - i\eta''$$

il cui modulo vale:

$$| \eta^* | = \sqrt{\eta'^2 + \eta''^2}$$

Dove:

$$\eta' = \frac{G''}{\omega} \quad \text{e} \quad \eta'' = \frac{G'}{\omega}$$

Le proprietà reologiche della resina Hexcel RTM6 analizzata in questo lavoro di tesi sono state valutate attraverso un reometro **ARES** (*Advanced Rheometric Expansion System, Rheometric Scientific*) **Rheometric Scientific** mostrato in figura 3.5



Fig.3.5 ARES (*Advanced Rheometric Expansion System, Rheometric Scientific*)

Il sistema è composto da un azionatore, un trasduttore di forza normale e/o di forza tangenziale e di un sistema di controllo ambientale. E' possibile testare, mediante tale apparecchiatura, materiali termoplastici, termoindurenti, elastomeri o fluidi.

L'ARES fa parte della categoria dei reometri rotazionali (dinamici) e permette di valutare proprietà viscoelastiche come la viscosità in *shear* stazionario, forza normale, modulo di *shear*, viscosità complessa, modulo elastico, modulo dinamico e può operare sia in modalità a controllo di sforzo sia in modalità a controllo di deformazione.

Con un sistema come l'ARES è possibile lavorare effettuando misure di *shear* in stazionario, oscillatorio e transiente con differenti geometrie: piatto-piatto, piatto-cono, cosette, rettangolo di torsione.

I due piatti (o il piatto ed il cono o i cilindri coassiali) vengono fissati ad un determinato *gap* entro il quale è posto il polimero da analizzare. Il piatto (o cono, o cilindro) superiore, ruotando con una certa velocità angolare ω permette la misurazione, per mezzo di trasduttori collegati al piatto inferiore, degli sforzi e quindi delle proprietà reologiche del polimero in esame.

I trasduttori dell'ARES, azionati dall'aria compressa, sono sei; non causano salti termici, danno eccellenti risposte dinamiche in tutto il *range* di frequenze e forniscono la misura più accurata possibile della forza normale.

Il sistema di controllo della temperatura si basa su un forno a convezione forzata d'aria, con un sistema di controllo di tipo *Peltier* o con un bagno a ricircolo di fluido. Le temperature in gioco in ogni sistema sono riassunte in tabella 3.5 :

<i>Tabella : Sistemi di controllo della temperatura dell'ARES</i>		
Meccanismo di controllo	T min (°C)	Tmax (°C)
Forno a convezione forzata	-150	600
Sistema di controllo di tipo <i>Peltier</i>	-30	140
Bagno con ricircolo di fluido	-10	140

Tab. 3.5 Sistemi di controllo della temperatura dell'ARES

Il bagno con ricircolo di fluido, mostrato in figura 3.6, viene adoperato con campioni che possono evaporare sotto l'influenza di aria in circolo.



Fig. 3.6 Bagno con ricircolo di fluido per il controllo della temperatura

Le misure sperimentali sono state condotte alle temperature di cura di 140°C e 160°C. Una volta raggiunta la temperatura di cura impostata, la resina è stata posta sul piatto inferiore, mentre il

piatto superiore è stato fatto scendere fino a che una differenza fissata di 0.5mm tra i due piatti non fosse stata raggiunta. Dopo aver aspettato 2-3 minuti, in maniera che si raggiungesse l'equilibrio in temperatura, le prove sono state iniziate, raccogliendo dei dati di viscosità ad ogni prefissato intervallo di tempo.

3.8 TEST DI TRAZIONE

I provini ricavati da un pannello realizzato mediante tecnologia V.A.R.T.M, sono stati caratterizzati meccanicamente mediante test a trazione, così come verrà discusso nel capitolo 5. In questo test un provino viene “tirato” e sottoposto ad uno sforzo con una velocità di deformazione costante; si ottiene così una curva carico-spostamento. Dividendo il carico per la sezione retta del provino e lo spostamento per il suo tratto utile abbiamo la curva sforzo-deformazione. In questo modo si rendono le proprietà del materiale indipendenti dalle dimensioni del provino.

Il tratto iniziale della curva si dice elastico e la deformazione elastica viene recuperata dal provino se il carico viene rimosso; fin quando lo sforzo è proporzionale alla deformazione il provino si trova nel campo ad elasticità lineare, all'aumentare della deformazione il provino passa nel campo della deformazione elastica non lineare e poi in quello della deformazione plastica. Quest'ultima rimuovendo il carico non viene recuperata dal provino.

Le curve sforzo deformazione possono avere andamento molto differente a seconda delle caratteristiche del materiale testato e quindi delle dimensioni relative dei tre tipi di deformazione descritti.

La pendenza del tratto iniziale della curva sforzo-deformazione rappresenta il modulo elastico.

Il massimo della curva individua la tensione di snervamento se il materiale ha comportamento duttile o lo sforzo massimo se il materiale ha comportamento fragile.

Per il calcolo del modulo elastico è stato utilizzato un estensometro in grado di effettuare misure accurate di deformazione.

3.9 SENSORE IN FIBRA OTTICA

Per migliorare la qualità e l'affidabilità dei materiali vengono sviluppati sensori in fibra ottica per misure di indice di rifrazione capaci di monitorare quei processi di produzione che coinvolgono transizioni di fase e cambiamenti di densità dei materiali.

Il sensore FOS utilizzato si basa sul principio di riflessione di Fresnel: la fibra ottica presenta l'estremità a contatto diretto con la sostanza da misurare (Caso bulk); in questo modo il raggio ottico si propaga nel tratto di fibra finchè non viene a contatto con il campione da misurare, e all'interfaccia fibra ottica/materiale in esame, parte dell'energia luminosa viene trasmessa e parte riflessa; chiaramente l'entità della potenza trasmessa e di quella riflessa dipende dal valore dell'indice di rifrazione del core della fibra e di quello del campione.

All'interfaccia fibra/campione, la riflettività sarà:

$$R = f(n_{eff}, n_{ext}, \vartheta) = \left| \frac{n_{eff} \cos(\vartheta) - \sqrt{(n_{ext}^2 - n_{ext}^2 \sin^2(\vartheta))}}{n_{eff} \cos(\vartheta) + \sqrt{(n_{ext}^2 - n_{ext}^2 \sin^2(\vartheta))}} \right|^2 \quad (36)$$

Con fibre monomodali si può assumere che ci sia un solo angolo (modo) di riflessione per le radiazioni luminose e che il percorso compiuto sia fondamentalmente di tipo parassiale. In questa ipotesi si ottiene:

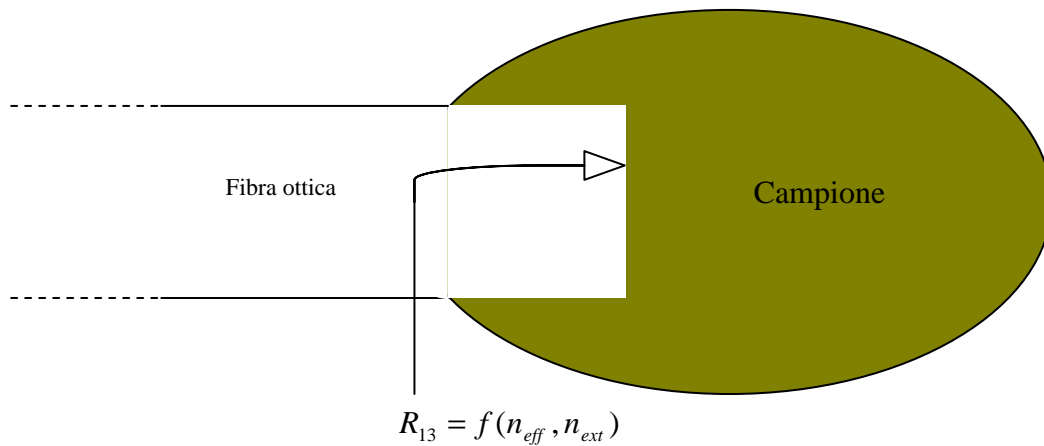


Fig. 3.7 Interfaccia Fibra-Campione.

$$R_{13} = f(n_{eff}, n_{ext}) = \left| \frac{n_{eff} - n_{ext}}{n_{eff} + n_{ext}} \right|^2 \quad (37)$$

Dove si è indicato con n_{eff} l'indice di rifrazione efficace della fibra ottica, e con n_{ext} l'indice di rifrazione del campione in esame. Da quanto detto, si evince che la riflettività R_{13} dipende sia da n_{eff} che da n_{ext} , quindi noto l'indice di rifrazione efficace della fibra, è possibile monitorare l'indice di rifrazione del mezzo esterno.

L'andamento è di tipo parabolico, e il valore di riflettività sarà maggiore, quanto maggiore sarà la discontinuità in indice di rifrazione tra la fibra ottica e il campione da monitorare.

Nel nostro caso, come sarà nuovamente discusso nel capitolo 6, il sensore è stato utilizzato per monitorare il flusso di un fluido viscoso, o più precisamente, per rilevarne il passaggio in determinate posizioni. Essendo differente la riflettività all'interfaccia tra i mezzi fibra-aria e fibra-fluido viscoso, è possibile, come descritto, conoscere l'istante di tempo in cui il fluido viscoso raggiunge la fibra comportando la creazione di una nuova interfaccia (fibra-fluido viscoso).

Lo schema cui si fa riferimento per le misure con tale sensore è quello riportato nella figura 3.8. In tale figura per la trasmissione del segnale ottico è stato utilizzato un diodo laser con emissione a 1310nm; esso è alimentato con un'alimentatore stabilizzato prodotto dalla E-TEK, ed è controllato in corrente ed in temperatura.

L'ampiezza del fascio laser è modulata attraverso il controllore digitale con un'onda sinusoidale ad una frequenza di 500Hz proveniente dall'oscillatore interno del lock-in digitale.

Le fibra ottiche utilizzate sono step-index monomodo, che presentano il core in ossido di silicio dopato con ossido di germanio di diametro 8.3μm, il cladding(diametro 125.8μm) realizzato con ossido di silicio fuso. Il coefficiente di attenuazione è di circa 0.34 dB/Km. Gli accoppiatori direzionali esibiscono un coefficiente di accoppiamento del 50%. Il segnale di misura viene prelevato su una resistenza di carico di 1MΩ.

Il setup sperimentale è completato da un sistema di acquisizione dati.

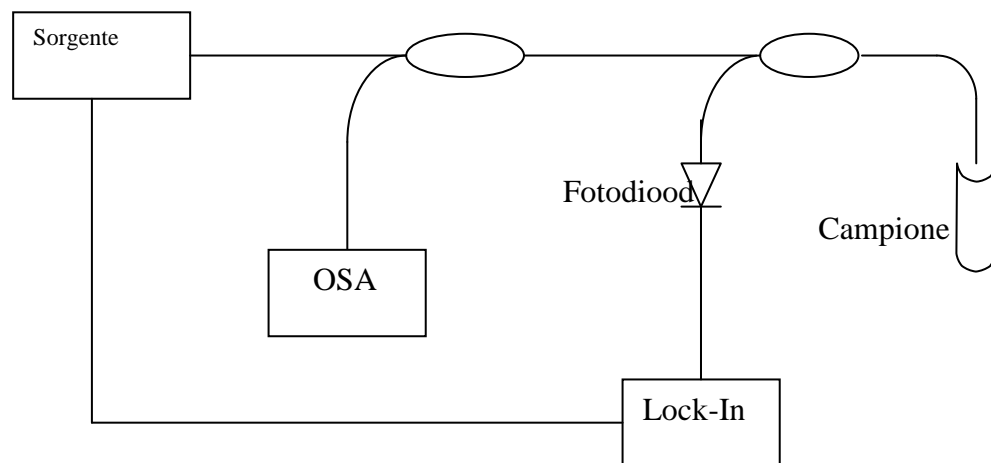


Fig. 3.8 Schema di misura.

PARTE TERZA

SPERIMENTAZIONE

CAPITOLO 4

Caratterizzazione della resina

Il seguente capitolo è il primo relativo alla parte sperimentale del lavoro qui presentato e si riferisce alla caratterizzazione termica e reologica della resina Hexcel RTM6. La caratterizzazione della cinetica della resina è consistita nell'effettuare delle prove mediante DSC in regime dinamico. Le scansioni sono state effettuate solo con due velocità di riscaldamento (5 e 10 °C/min), i risultati ottenuti sono in accordo con i risultati sperimentali pubblicati da P.I. Karkanis [26], si è quindi scelto di fare riferimento a tali risultati piuttosto che effettuare ulteriori esperimenti ad altre velocità di riscaldamento.

La caratterizzazione reologica della resina è stata effettuata mediante prove reologiche in regime oscillatorio, in condizioni isoterme, a due differenti temperature di cura.

Anche in questo caso, i risultati ottenuti sono stati confrontati con quelli relativi alla caratterizzazione della stessa resina effettuati da Karkanis; avendo verificato una sostanziale corrispondenza tra i due *set* di dati, è stato quindi scelto di adottare il modello reologico di Karkanis.

Nel seguente capitolo, sono riportati i risultati degli esperimenti effettuati, i risultati della caratterizzazione effettuata da Karkanis, ed i modelli proposti nella sua tesi di dottorato cui abbiamo fatto riferimento per la determinazione dei parametri di processo di tipo V.A.R.T.M., discusso nei capitoli successivi.

4.1 CARATTERIZZAZIONE CINETICA

4.1.1 Risultati sperimentali

La strumentazione DSC utilizzata per il monitoraggio della cinetica di cura è un DSC TA Instruments modello 2920, dotato di un sistema di raffreddamento RCS, con un campo di temperature compreso da -90°C a 400°C . Le prove sono state eseguite in atmosfera controllata di azoto.

In figura 4.1 è illustrata la variazione del calore nel tempo generata dalla variazione esotermica del sistema di resina utilizzata nelle condizioni dinamiche ad una velocità di riscaldamento di $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$.

Man mano che la temperatura aumenta, viene attivata la reazione e la velocità di reazione comincia ad aumentare. Dopo aver raggiunto un massimo, la velocità di reazione scende a zero a conversione completata.

Le figure 4.2 e 4.3 fanno ancora riferimento a scansioni dinamiche effettuate ad una velocità di $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, in figura 4.2 è mostrato oltre all'andamento del flusso termico anche il calore totale di reazione calcolato, mentre in figura 4.3 è rappresentato anche l'andamento del grado di conversione.

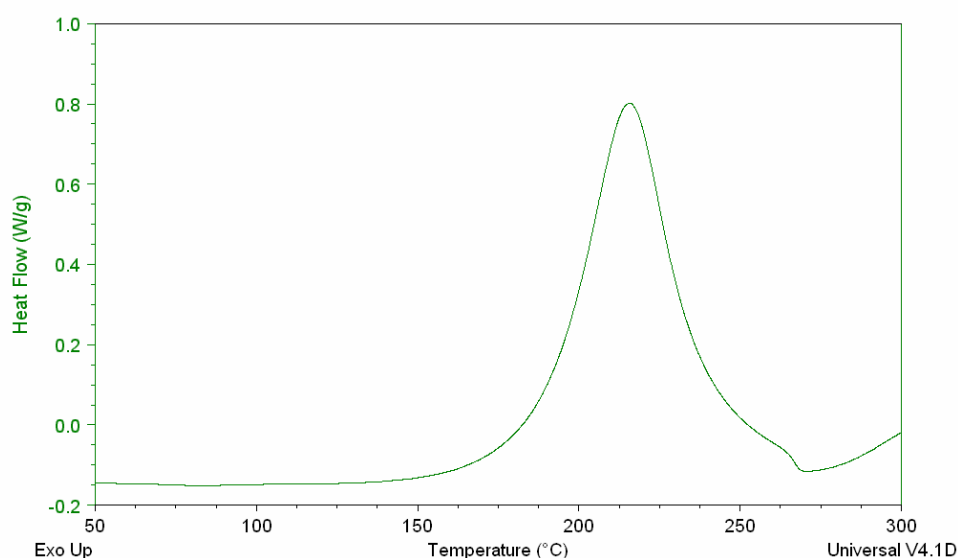


Fig 4.1 DSC $5^{\circ}\text{C}/\text{min}$: Flusso di calore in funzione della Temperatura

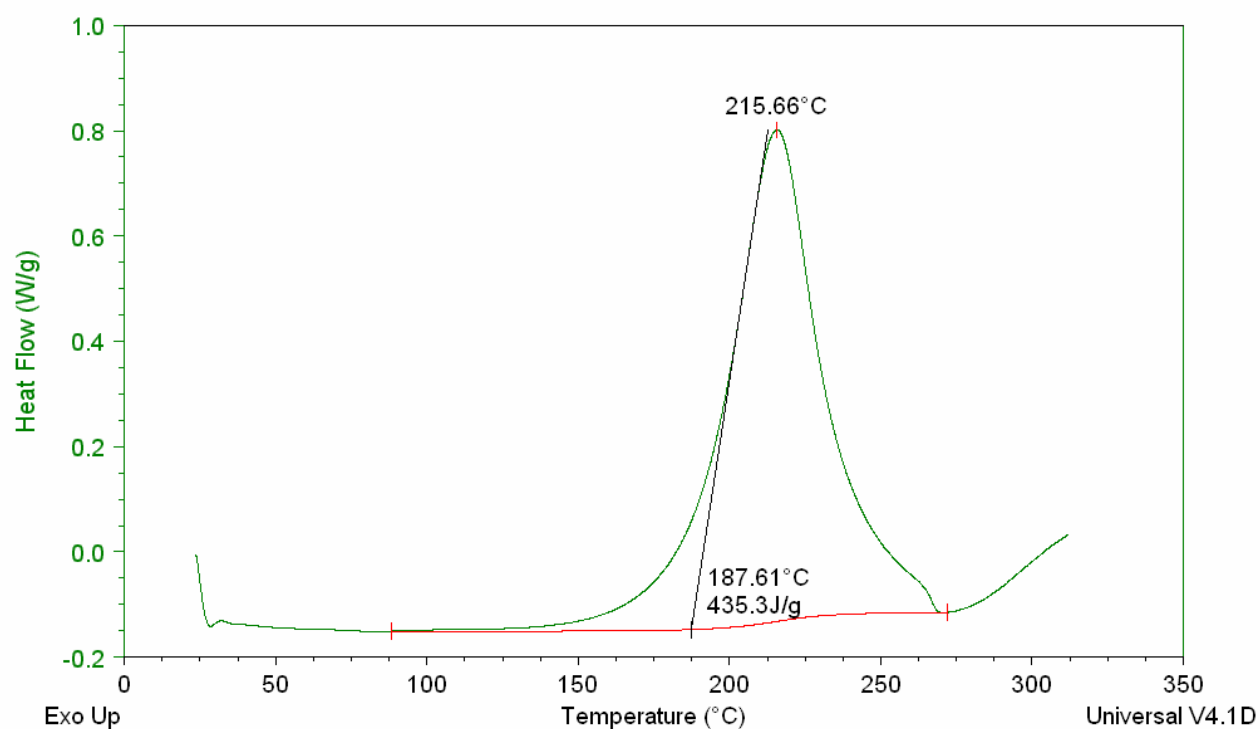


Fig. 4.2 DSC 5°C/min: Flusso di calore e calcolo del calore totale di reazione

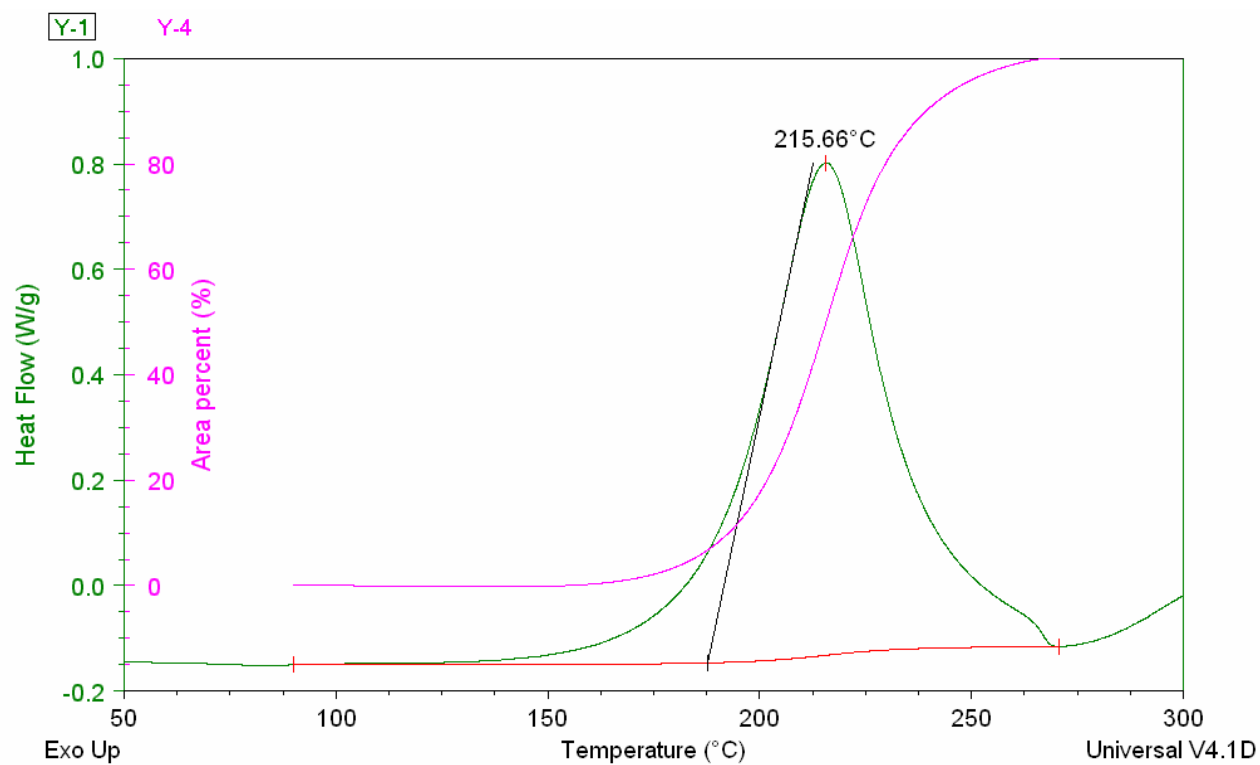


Fig. 4.3 DSC 5°C/min: Flusso di calore e grado di conversione

Le figure 4.4-4.6 si riferiscono a prove effettuate mediante DSC in regime dinamico a velocità di riscaldamento di 10°C/min. In figura 4.4 è mostrato il calore scambiato in funzione della temperatura, in figura 4.5 è mostrato anche il valore del calore totale di reazione, mentre in figura 4.6 è presente anche l'evoluzione della percentuale di conversione. La figura 4.7 mostra invece un confronto tra i risultati sperimentali ottenuti mediante DSC a velocità di riscaldamento rispettivamente di 5°C/min e 10°C/min. In figura 4.8, è riportato invece un confronto tra l'andamento delle conversioni normalizzate relative alle scansioni a 5 e 10°C/min rispettivamente.

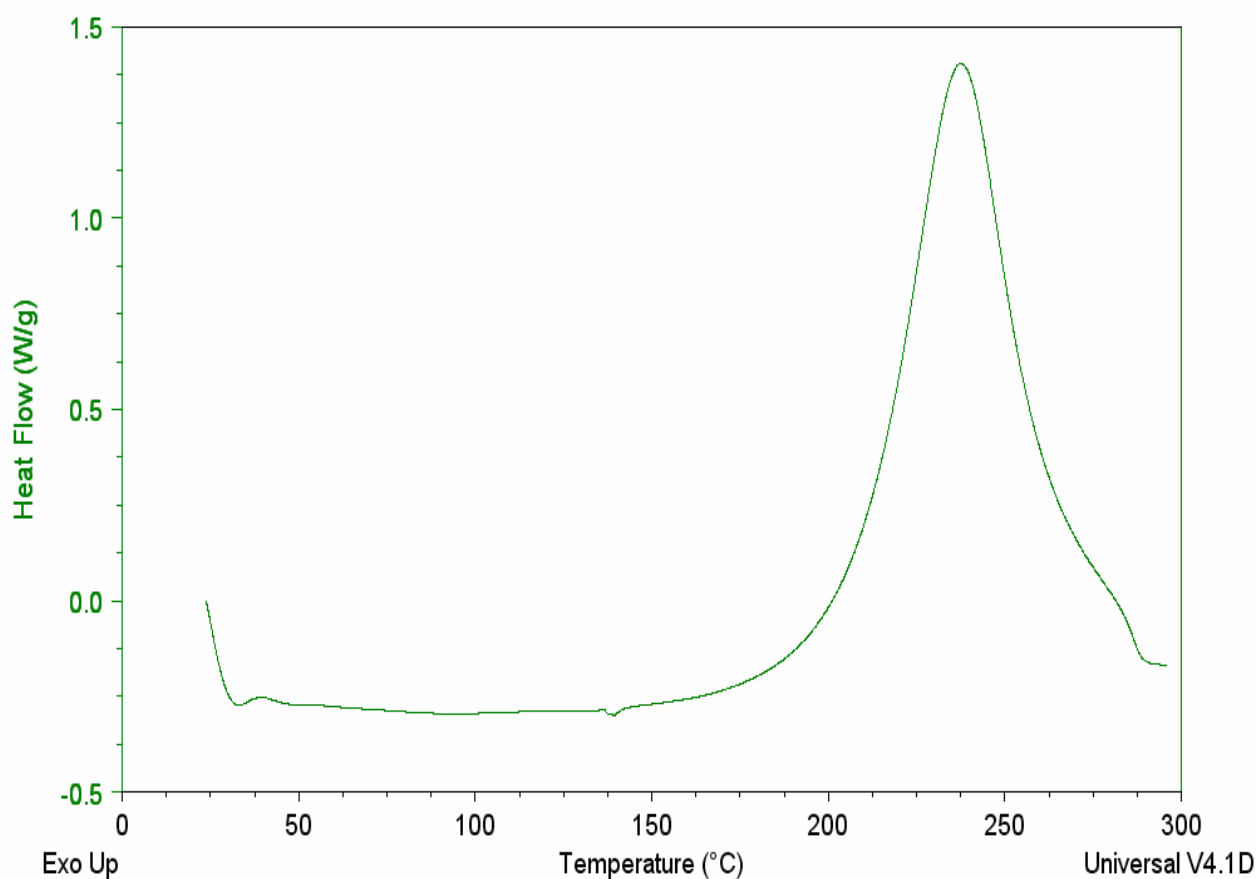


Fig 4.4 DSC 10°C/min: Flusso di calore in funzione della Temperatura

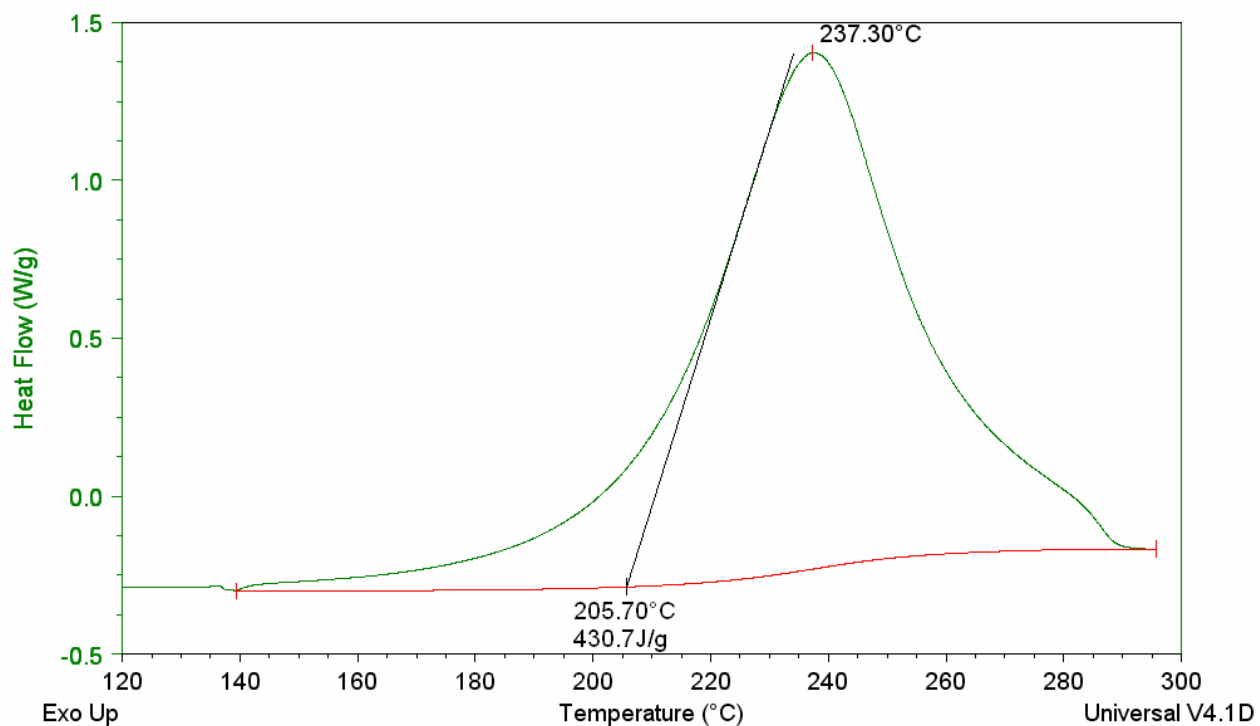


Fig. 4.5 DSC 10°C/min: Flusso di calore e calcolo del calore totale di reazione

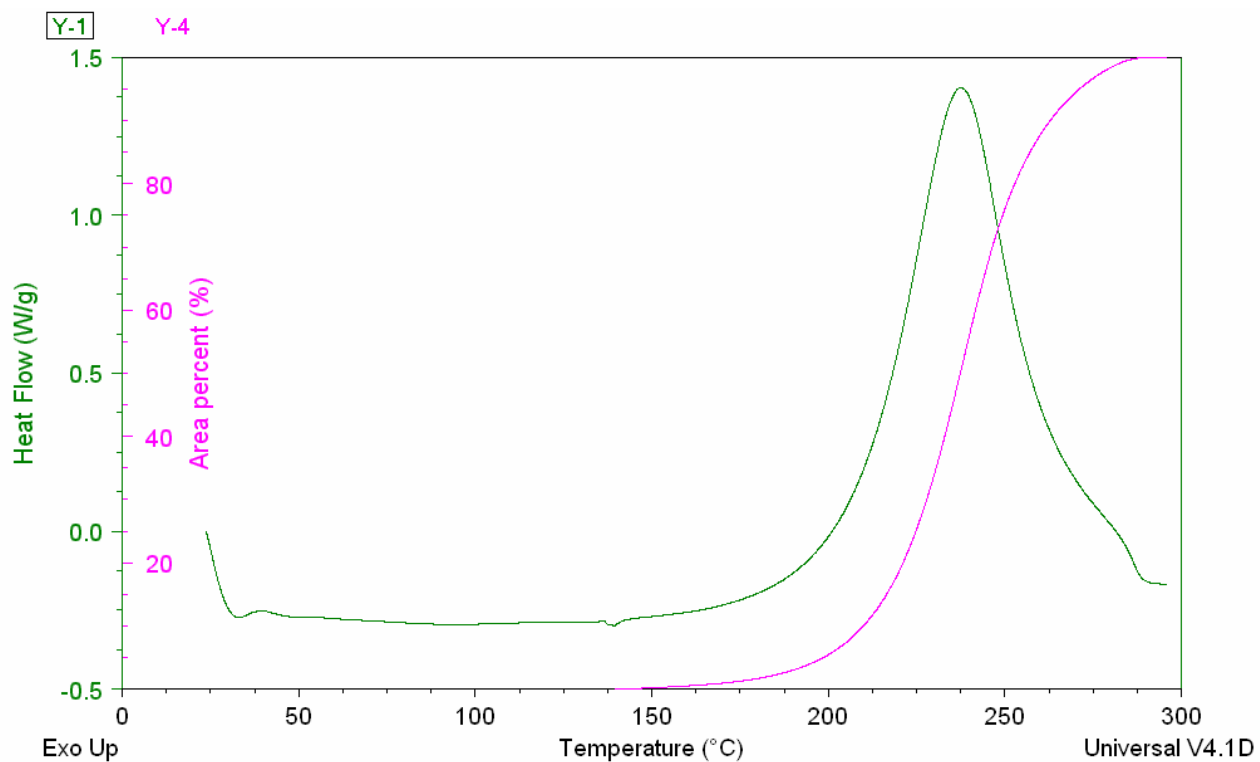


Fig. 4.6 DSC 10°C/min: Flusso di calore e grado di conversione

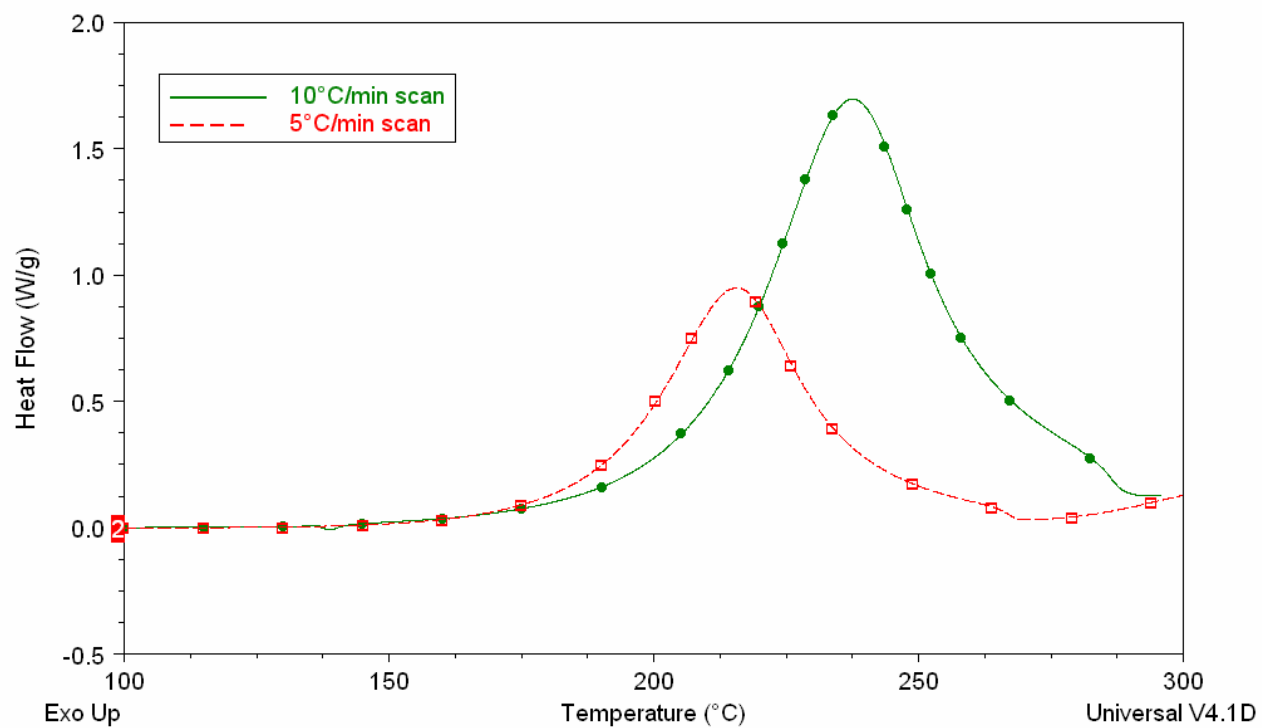


Fig. 4.7 DSC: Confronto degli andamenti a 5°C/min e 10°C/min

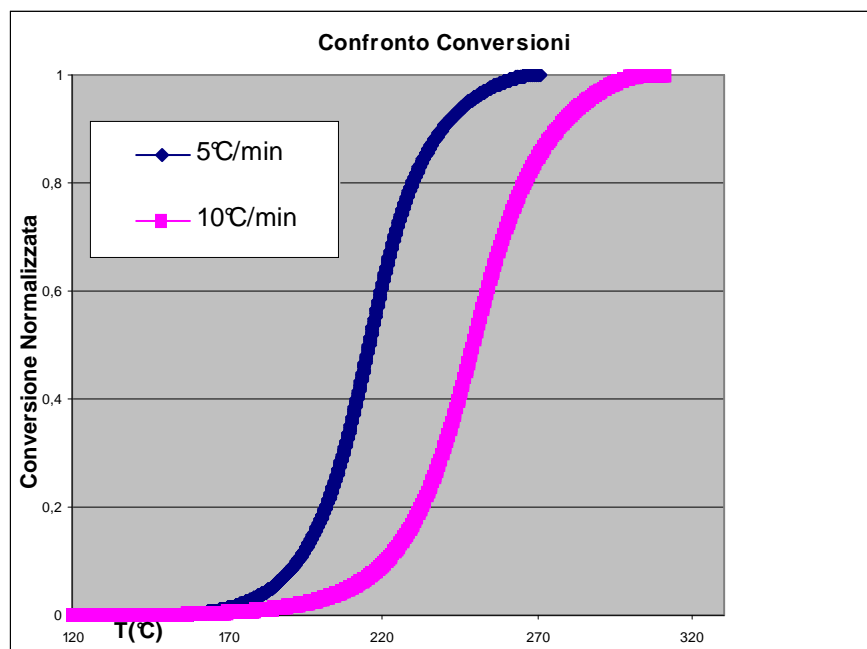


Fig. 4.8 Confronto tra i gradi di conversione DSC a 5°C/min e 10°C/min

Dalla figura 4.8, si nota che, a più basse velocità di riscaldamento, la reazione ha inizio a temperature più basse, si nota inoltre che in ogni fase del processo di cura, ad ogni data temperatura corrisponde un grado di reazione più alto nel caso di velocità di riscaldamento più basse. Quanto aspetto sperimentale ha una facile spiegazione. In primo luogo, a causa del limitato trasferimento del calore all'interno del campione di materiale, risulta una risposta in temperatura del campione più pronta a basse velocità di riscaldamento. In secondo luogo, alte velocità di reazione comportano un livello di energia fornito al materiale più elevato, che si traduce in maggior calore generato per dissipazione dalla resina durante la cura. In tabella 4.1, si riportano i calori totali di reazione.

Velocità di riscaldamento	Calore totale di reazione	Calore totale di reazione medio
5(°C/min)	435.3 (J/g)	433 (J/g)
10(°C/min)	430.7 (J/g)	

Tab 4.1 Calori totali di reazione sperimentali

4.1.2 Risultati da letteratura

In questo paragrafo, sono presentati i dati di caratterizzazione termica della resina Hexcel RTM 6, pubblicati da I.P.Karkanis [26].

In tabella 4.2 sono indicati i valori dei calori totali di reazione ottenuti a differenti velocità di riscaldamento.

Velocità di riscaldamento	Calore totale di reazione	Calore totale di reazione medio
2 (°C/min)	432 (J/g)	
5(°C/min)	437 (J/g)	
7.5(°C/min)	440 (J/g)	436(J/g)
10(°C/min)	431 (J/g)	
15(°C/min)	437 (J/g)	
20(°C/min)	438 (J/g)	

Tab 4.2 Calori totali di reazione da Karkanis I.P. PhD THESIS

Dai valori riportati in tabella 4.2 risulta evidente che il calore totale di reazione rimane costante nel range di velocità considerato. Ciò indica che il meccanismo di reazione rimane invariato a velocità di riscaldamento costanti nel campo compreso tra 2 °C/min e 20°C/min.

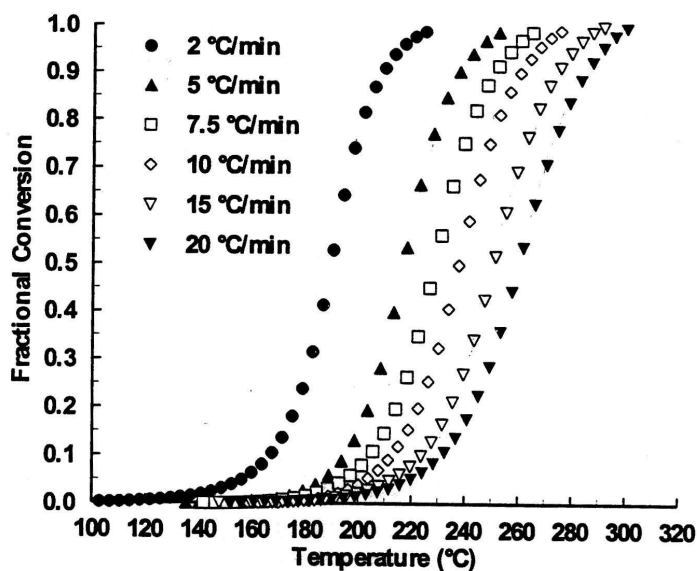


Fig 4.9 da Karkanis P.I. PhD Thesis: Grado di conversione durante cura dinamica dell'RTM6 a varie velocità di riscaldamento

In fig. 4.9 è mostrato l'andamento del grado di cura con la temperatura a varie velocità di riscaldamento, così come indicato dai nostri risultati precedentemente presentati, anche qui si nota che la reazione ha inizio a temperature più basse per velocità di riscaldamento minori e si nota inoltre che, in ogni fase del processo di cura, ad ogni data temperatura, corrisponde un grado di reazione più alto nel caso di velocità di riscaldamento più basse.

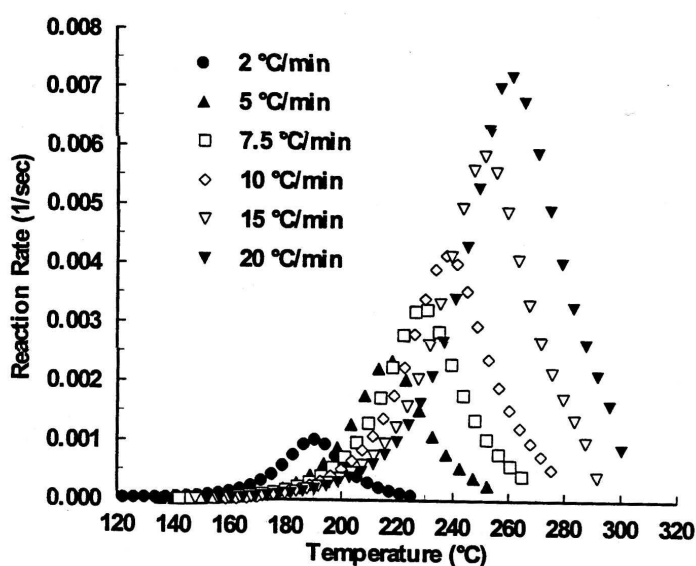


Fig 4.10 da Karkanis P.I. PhD Thesis: Velocità di reazione durante cura dinamica dell'RTM6 a varie velocità di riscaldamento

Questo fenomeno, qui ancor più evidente in virtù del maggior numero di velocità di riscaldamento impiegate, è dovuto alla maggior inerzia termica del sistema di misura ed al maggior calore dissipato dal campione per maggiori velocità di riscaldamento, così come descritto nel paragrafo precedente. In figura 4.10, è mostrata la velocità di reazione in funzione della temperatura per varie velocità di riscaldamento. Dal confronto della fig 4.9 (curve a 5°C/min e a 10°C/min) con la figura 4.8 e dai calori totali di reazione riportati in tabella 4.1 (per velocità di riscaldamento di 5°C/min e 10°C/min) con quelli mostrati in tabella 4.2, si evince un sostanziale accordo tra i dati sperimentali ottenuti nelle nostre scansioni con quelli appena

mostrati e pubblicati da Karkanass. Per questo motivo, si è deciso di utilizzare il modello cinetico dinamico proposto da Karkanass. L'espressione utilizzata è la seguente:

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_1(1 - \alpha) + k_2\alpha^m(1 - \alpha)^{n_2} \quad (38)$$

L'applicazione di tale modello, seguita da una procedura di regressione non lineare, comporta il fit mostrato in figura 4.11. I parametri cinetici utilizzati per ottenere il fit sono indicati in tabella 4.3.

Resina	A_1 (sec ⁻¹)	E_1 (kJ/mol)	A_2 (sec ⁻¹)	E_2 (kJ/mol)	m	n_1	n_2
RTM6	$2,60 \cdot 10^4$	74,69	$5,78 \cdot 10^4$	58.37	1,217	0,449	1,786

Tab 4.3 da P.I.Karkanass Phd Thesis: Parametri cinetici valutati con regressione non lineare per la cura dinamica della resina RTM6. E' stato usato il modello cinetico dato dalla

Il modello della cinetica di cura di Karkanass è stato utilizzato nel seguente lavoro sia per stabilire i parametri di processo ottimali nell'ambito della produzione di strutture planari mediante la tecnologia V.A.R.T.M. (capitolo 5), sia come input per il software di simulazione del processo, realizzato dall'Ing.Antonucci, i cui dati relativi ai tempi di infiltrazione sono stati confrontati con quelli ottenuti sperimentalmente con l'ausilio di sensori in fibra ottica, come sarà discusso nel capitolo 6 del seguente lavoro.

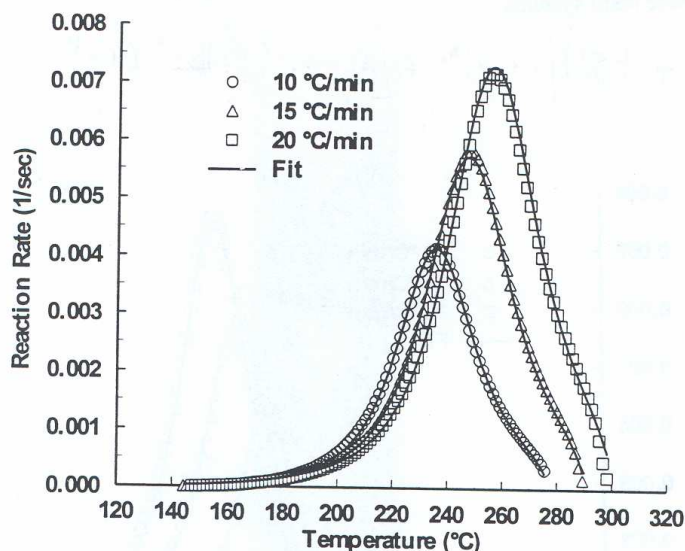


Fig 4.11 da Karkanis P.I. PhD Thesis: Simulazione della cura dell'RTM6 in condizioni dinamiche

4.2 CARATTERIZZAZIONE REOLOGICA

4.2.1 Risultati sperimentali

In questo paragrafo, sono illustrati i risultati condotti sui profili di viscosità della resina RTM 6. Durante la cura di una resina termoindurente, il passaggio da uno stato liquido ad una struttura reticolata, comporta una variazione continua nella viscosità.

La valutazione della viscosità dinamica, è stata ottenuta, mediante prove reometriche in regime oscillatorio (cfr. § 3.7), lo strumento utilizzato è stato un ARES Rheometric Scientific.

Si è scelto di non effettuare prove in flusso, perché tali prove tendono ad inibire la cura del campione, mentre prove in oscillatorio a frequenza e deformazione sufficientemente piccole sono adatte a caratterizzare la viscosità durante la cura.

La viscosità della resina durante la cura è stata considerata fino al punto di gelazione, inteso come il punto in cui la resina passa dallo stato liquido a quello gommoso.

Il punto di gelazione può essere valutato in prove reometriche in regime oscillatorio, come il punto di intersezione tra il modulo elastico ed il modulo dissipativo, quando cioè, il modulo elastico, in virtù dell'imminente reticolazione, inizia a crescere rapidamente nel tempo divenendo maggiore del modulo dissipativo.

Il punto di gelazione, o meglio la regione di gelazione, possono essere individuate anche come il punto o la zona, in cui la viscosità complessa inizia rapidamente a crescere (regola di uso molto comune è considerare il tempo di gelazione quello corrispondente ad un valore della viscosità complessa pari a 10^4 Pa.s).

In figura 4.12 sono mostrati i risultati ottenuti attraverso una prova in regime oscillatorio ad una temperatura di cura di 140°C ; dalla figura si nota come il punto di gelo valutato secondo entrambi i criteri sovraesposti sia sostanzialmente lo stesso.

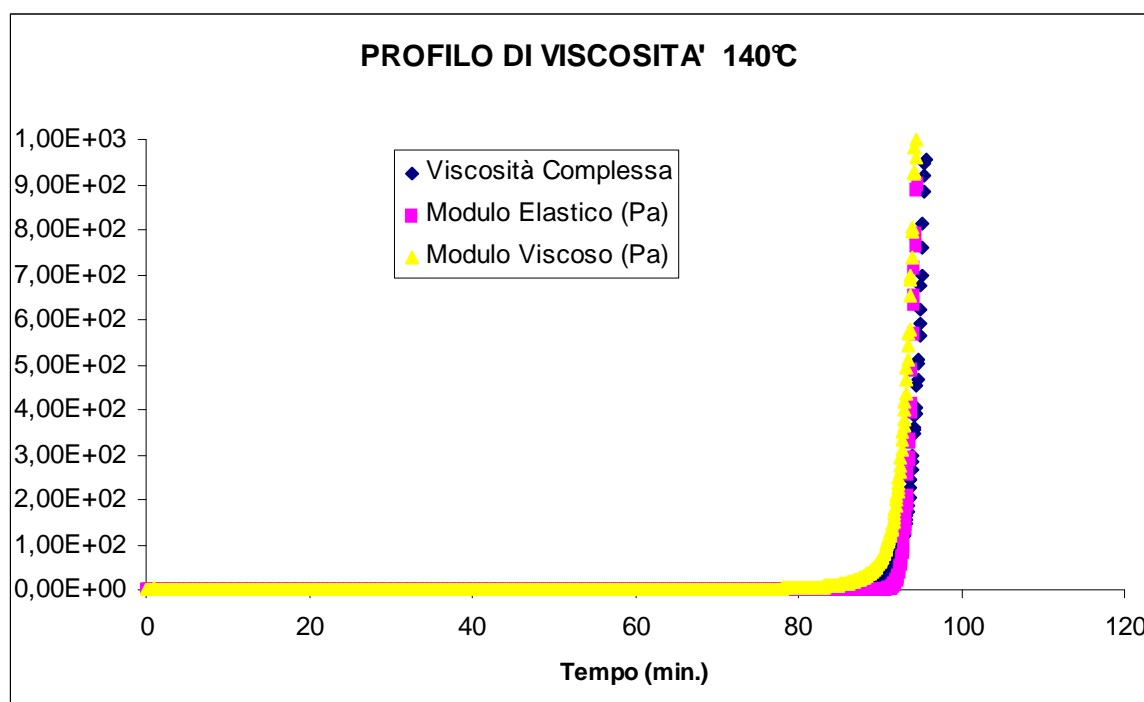


Fig. 4.12 Profilo di viscosità della resina RTM6 curata isotermicamente a 140°C

In figura 4.13 sono riportati l'andamento della viscosità complessa, del modulo elastico e del modulo viscoso durante una prova effettuata alla temperatura di cura di 160°C.

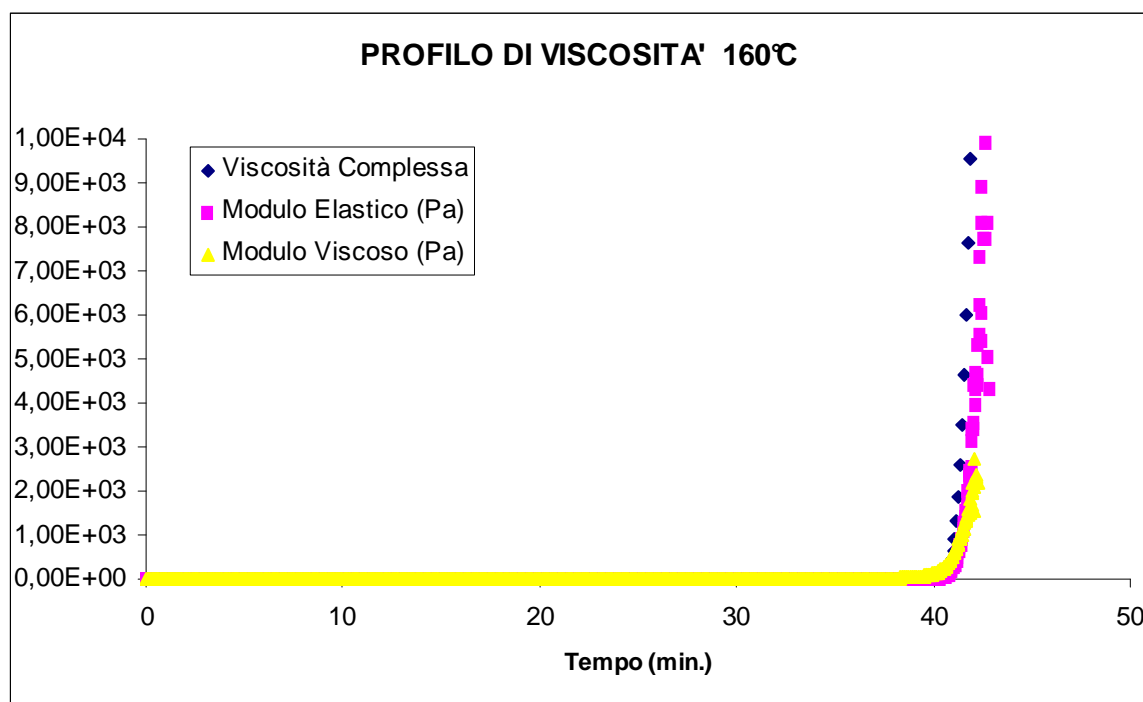


Fig. 4.13 Profilo di viscosità della resina RTM6 curata isotermicamente a 160°C

In figura 4.14 sono mostrati i risultati sperimentali degli esperimenti condotti alle due differenti temperature di cura (140 e 160 °C).

Dalla figura risulta un tempo di gelazione minore nel caso di una temperatura di cura maggiore come era ovvio attendersi.

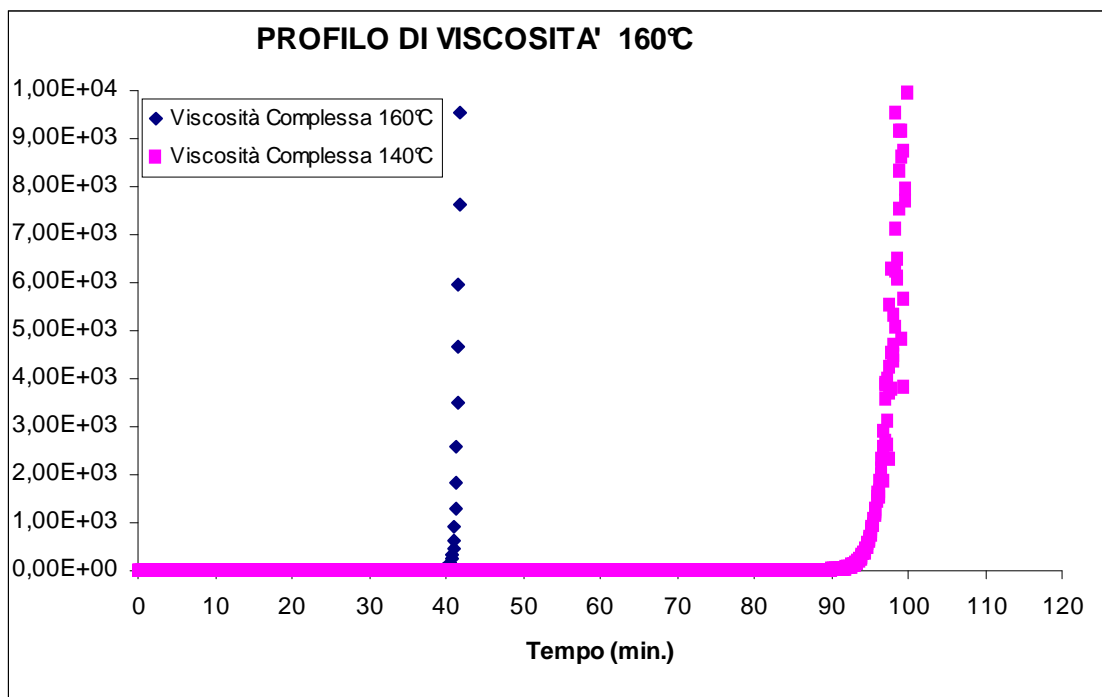


Fig 4.14 Profilo di viscosità Resina RTM6 curata isotermicamente a 140°C e 160°C

4.2.2 Risultati da letteratura

In questo paragrafo, sono presentati i risultati relativi alla caratterizzazione reologica della resina Hexcel RTM6 pubblicati da P.I. Karkanas [26].

In figura 4.15 è presentato l'andamento della viscosità complessa per vari valori di temperatura di cura isoterma.

In figura 4.16 è mostrato un confronto tra i nostri dati sperimentali e quelli ottenuti da Karkanas, relativi ad una prova effettuata durante una cura a 140°C.

Dalla figura 4.16, e dal confronto tra le figure 4.15 e 4.13 e 4.12, si osserva il sostanziale accordo tra i due set di dati sperimentali (prove nostre e dati pubblicati da Karkanas); si è quindi deciso di utilizzare il modello cinetico proposto da Karkanas e di seguito descritto.

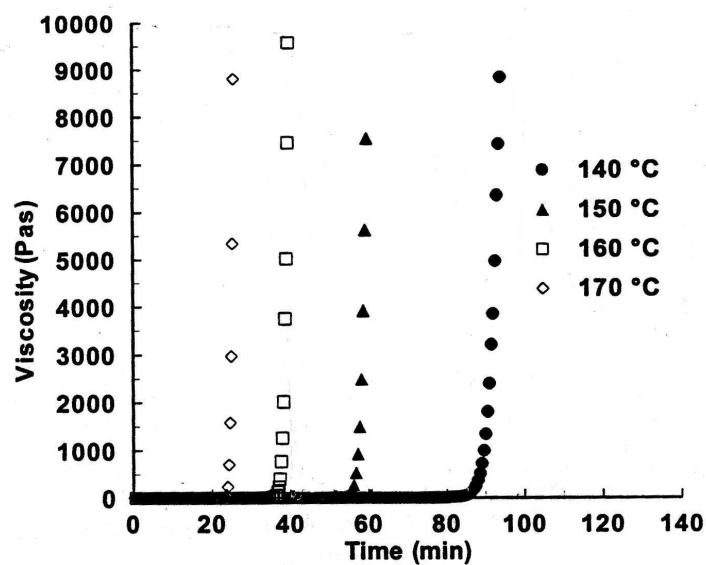


Fig 4.15 Da P.I. Karkanis PhS Thesis, Profilo di viscosità Resina RTM6 curata isotermicamente a varie temperatura

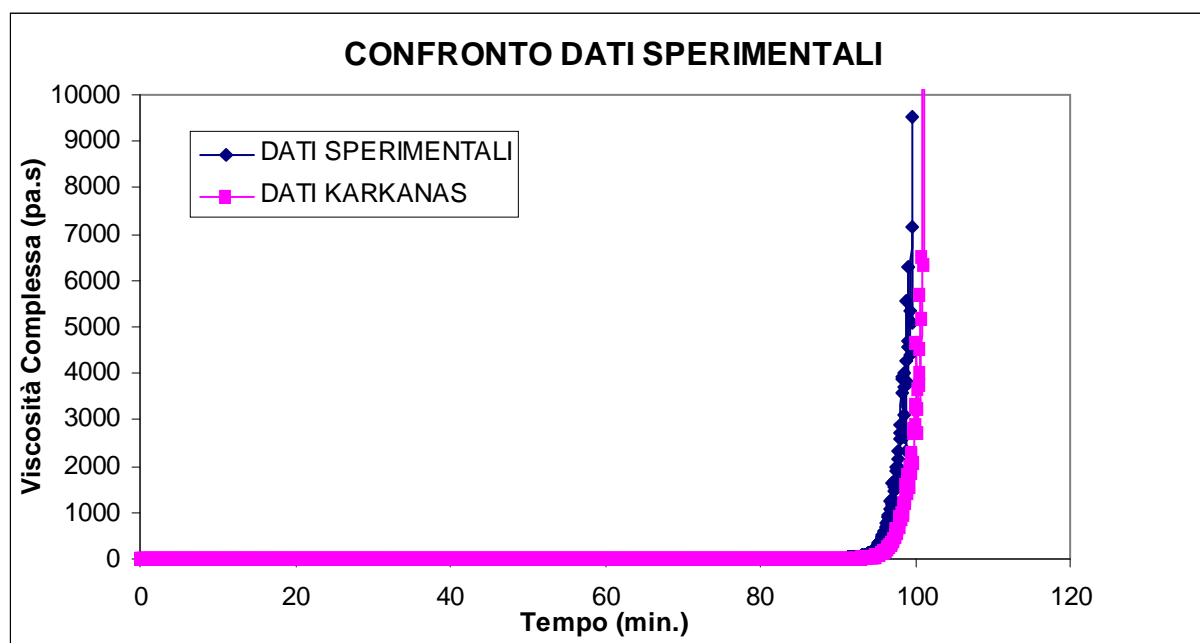


Fig 4.16 Confronto tra i dati sperimentali di viscosità della resina RTM6 curata isotermicamente a 140°C

Il modello matematico più comunemente utilizzato per resine termoindurenti è l'equazione di Williams-Landel-Ferry (WLF) modificata[34]:

$$\ln \frac{\eta}{\eta_g} = -\frac{C_1(T_{cura} - T_g)}{C_2 + T_{cura} - T_g}, \quad (39)$$

dove η è la viscosità apparente al tempo t , η_g è la viscosità della resina completamente curata, T_{cura} è la temperatura di cura e T_g è la temperatura di transizione vetrosa al tempo t . C_1 e C_2 sono parametri modificabili in dipendenza della resina utilizzata.

La (39) può essere modificata nella seguente maniera:

$$1 = C_1 X_1 + C_2 X_2, \quad (40)$$

dove:

$$X_1 = -\frac{1}{\ln \eta - \ln \eta_g} \quad \text{e} \quad X_2 = -\frac{1}{T_{cura} - T_g}.$$

C_1 e C_2 possono essere valutati applicando una regressione lineare multipla e trattando le variabili X_1 e X_2 come variabili indipendenti. I valori di X_1 e X_2 si ottengono nella seguente maniera: η è la viscosità ottenuta sperimentalmente, T_{cura} è la temperatura di cura a cui viene effettuato l'esperimento, T_g è la temperatura di transizione vetrosa (nel nostro caso da letteratura [26]), η_g , che è il valore della viscosità della resina completamente curata è stato reperito in letteratura [35]. Il modello descritto è stato modificato per ottenere un fit migliore dei dati sperimentali. Il modello utilizzato è stato quindi:

$$\ln \frac{\eta}{\eta_g} = -\frac{C_1(T_{cura} - T_r - T_g)}{C_2 + T_{cura} - T_r - T_g} \quad (41)$$

dove T_r è una temperatura di riferimento, che può essere trattata come un parametro di correzione. La (41) può essere modificata come segue:

$$1 = C_1 X_1' + C_2 X_2' \quad (42)$$

dove:

$$X_1' = -\frac{1}{\ln \eta - \ln \eta_g} \quad \text{e} \quad X_2' = -\frac{1}{T_{cure} - T_r - T_g}$$

I valori calcolati dei parametri C_1 , C_2 e T_r che comportano il fitting migliore sono mostrati in tabella 4.4

T_r (°C)	$\ln C_1$	$\ln C_2$
$-145 + 1,239 T_{cure}$	$2,908 + 291,8 T^{-1}$	$-5,485 + 3562 T^{-1}$

Tab 4.4 Da P.I. Karkanis PhD Thesis Migliori valori dei parametri per il fit

PARTE TERZA

SPERIMENTAZIONE

CAPITOLO 5

Realizzazione di strutture planari mediante VARTM ed RFI

Nel corso della nostra attività sperimentale, abbiamo realizzato una serie di strutture planari attraverso i processi di *Resin Film Infusion* e *Vacuum Assisted Resin Transfer Molding*. La realizzazione di pannelli ha come scopo il raggiungimento di una consolidata esperienza nell'ambito di tali processi e l'ottimizzazione del set-up sperimentale che è servito da base per le successive misure di permeabilità. Le strutture prodotte sono state oggetto di ispezioni visive e caratterizzazioni meccaniche, al fine di individuare ed agire sulle specifiche di processo per l'ottimizzazione dei processi stessi ed il conseguente ottenimento di laminati con alte caratteristiche meccaniche. L'approccio effettuato può considerarsi di tipo *trial and error* combinato con un attento studio della letteratura sull'argomento. Il seguente capitolo è relativo all'attività di ottimizzazione del set-up e alla realizzazione di strutture planari mediante le tecnologie di Resin Film Infusion, ed in particolar modo, di Vacuum Assisted Resin Transfer Molding tecnologia nei confronti della quale è stata rivolta maggiormente la nostra attività.

5.1 PRODUZIONE DI STRUTTURE PIANE MEDIANTE RESIN FILM INFUSION

Sono stati realizzati degli esempi di strutture planari, mediante tecnologia R.F.I., nel nostro caso il ciclo di pressione e temperatura a cui è stato sottoposto il sacco a vuoto, è stato ottenuto utilizzando una pressa da laboratorio, in sostituzione dell'autoclave solitamente utilizzata in campo industriale.

La matrice è stata realizzata partendo da una resina epossidica in film, mentre due differenti tipi di tessuto in fibre di carbonio sono stati utilizzati come rinforzo. In un caso si è utilizzato un tessuto multiassiale di tipo braided, mentre nel secondo caso si è utilizzato un tessuto unidirezionale disposto secondo varie orientazioni.

La realizzazione di tali pezzi ha un duplice scopo: l'ottimizzazione del processo di infiltrazione per le successive prove di misura della permeabilità e lo sviluppo di nuove tecnologie, basate sull'utilizzo della pressa, per la produzione di materiali compositi a geometria complessa.

Per l'impostazione di un opportuno ciclo termico ci si è basati sulla curva reologica e sulla cinetica di cura della resina; le espressioni di queste sono riportate di seguito:

viscosità:
$$\eta = \eta_{\infty} \cdot e^{\frac{U}{T} + \chi\alpha}$$

($\eta_{\infty} = 1.53 \cdot 10^{-13} \text{ Pa} \cdot \text{s}$ $U = 12525 \text{ K}$ $\chi = 17.218$)

cinetica:
$$\frac{d\alpha}{dt} = K_0 \cdot e^{-E/T} \cdot (1 - \alpha)^n$$
 ($K_0 = 1.27 \cdot 10^6 \text{ 1/min}$ $E = 8156 \text{ K}$ $n = 0.88$)

Il ciclo termico è mostrato in figura 5.1.

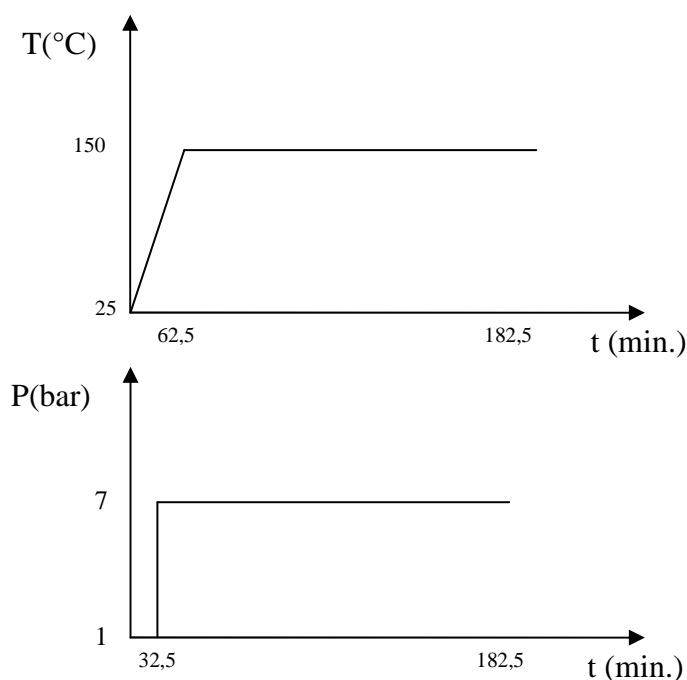


Fig.5.1 Impostazione dei parametri di processo

Come si nota dalla figura, è prevista una rampa di temperatura a 2 $^{\circ}\text{C}/\text{minuto}$ fino a 150 $^{\circ}\text{C}$ ed un mantenimento, a tale temperatura, per due ore; la pressione è stata applicata dalla temperatura di 90 $^{\circ}\text{C}$ con una rampa di velocità pari a 0.1 bar/secondo fino ad un pressione finale di 7 bar, mantenuta poi per tutta la durata del ciclo.

Antecedentemente alle fasi di impregnazione e cura della resina, che avvengono in virtù dell'applicazione del ciclo termico e della pressione mediante l'utilizzo della pressa, è stato preparato il sacco, all'interno del quale si è applicato il vuoto ed è stato successivamente inserito tra i piatti della pressa. All'interno del sacco in nylon, la resina, sottoforma di film, è stata posta al di sotto di otto strati di tessuto di fibre secche. Il sacco a vuoto prevede, tra l'altro, l'utilizzo di uno stampo deformabile e di una valvola che consente il mantenimento del vuoto durante l'intero ciclo, mediante l'utilizzo di una pompa a vuoto. In entrambi i casi, il lay-up è stato realizzato mediante la sovrapposizione di otto strati di tessuto, nel caso di tessuto unidirezionale la sovrapposizione degli strati è stata effettuata disponendo il rinforzo secondo le seguenti orientazioni: [0,45 $^{\circ}$,-45 $^{\circ}$,0]. Le dimensioni dei

pannelli realizzati sono 12X12 cm ed il contenuto in peso percentuale di rinforzo è di circa 33%. In figura 5.2 è mostrata la foto del pannello realizzato con rinforzo unidirezionale.

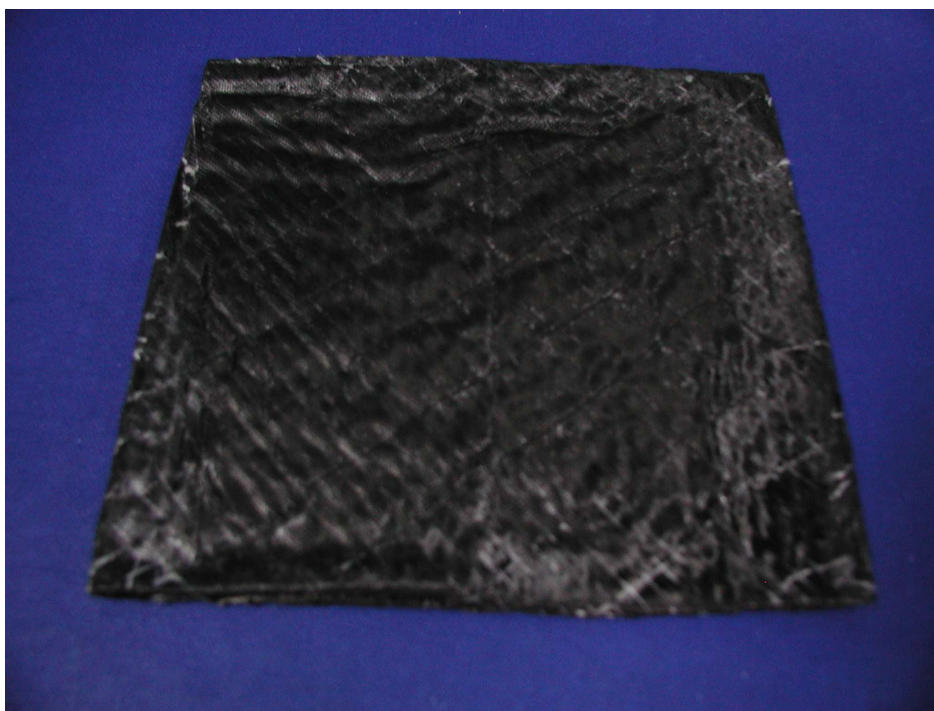


Fig.5.2 Pannello realizzato mediante R.F.I. sotto pressa.

5.2 PRODUZIONE DI STRUTTURE PIANE MEDIANTE V.A.R.T.M.

La nostra attenzione è stata rivolta principalmente all'ottimizzazione del set-up per il processo di *Vacuum Assisted Resin Transfer Molding*, sia perché è un processo particolarmente in voga e di grandi potenzialità applicative, sia per la difficoltà di reperimento e stoccaggio di resine in film per R.F.I.. Il processo, ampiamente descritto nel capitolo I, sebbene apparentemente semplice nelle linee essenziali, comporta notevoli difficoltà realizzative. Oggigiorno esistono pochi approcci di tipo modellistico, mentre l'approccio più utilizzato è del tipo *trial and error*. Parametri di processo fondamentali sono la temperatura e l'applicazione del vuoto (intensità e tempo di applicazione), ma notevole impatto sulla riuscita finale del pezzo hanno anche la disposizione dei punti di iniezione, la distribuzione del vuoto e la scelta dei materiali ausiliari.

5.2.1 Materiali utilizzati e preparazione del sacco a vuoto

Matrice: Resina Hexcel® RTM-6 degased

Rinforzo: Fibre di carbonio unidirezionali Hexcel

Stampo in alluminio 30X40 cm

Materiale da sacco: Resintex® Nylon HT

Bleeder: Tessuto in fibra di vetro

Tubi di iniezione ed aspirazione a spirale in HDPE

Tubo da vuoto

Sigillante: Seal Tape Resintex®

Distributore Resintex®

Peel-Ply

Distaccante liquido

Termocoppia

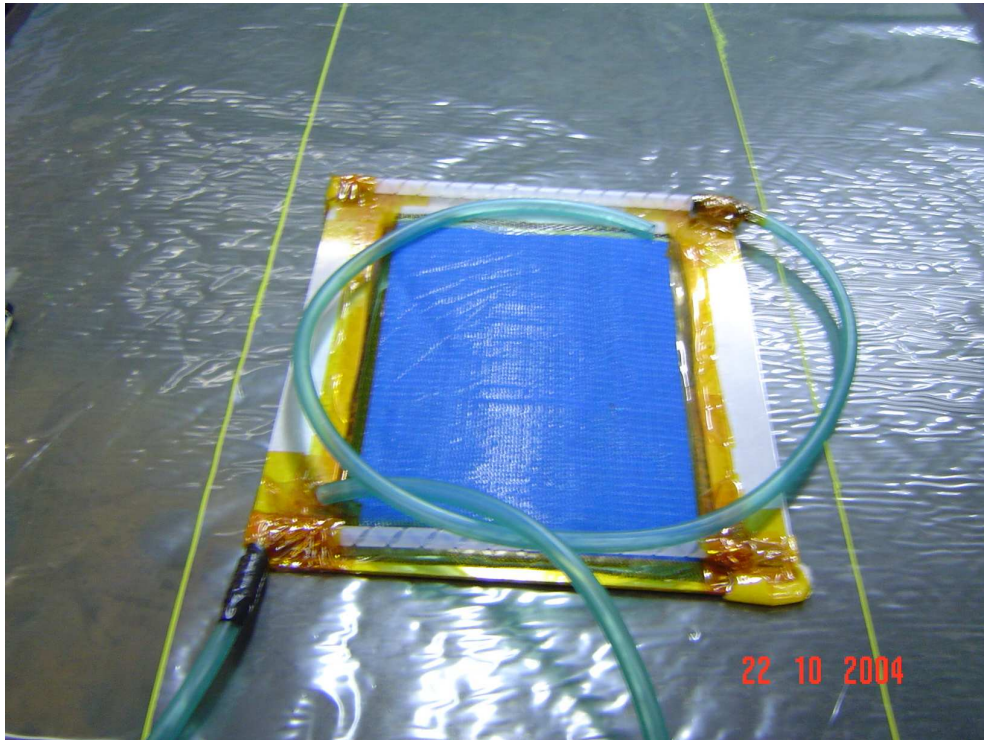


Fig.5.3 Preparazione del sacco

Il sacco, viene realizzato disponendo il rinforzo sulla piastra previa applicazione di distaccante liquido, al di sopra dello strato più esterno di rinforzo si dispone il peel-ply (distaccante in film) ed al di sopra di questo una rete che funge da distributore di resina accelerando il flusso della stessa. Inoltre si dispongono ortogonalmente alla direzione del moto della resina i tubi di aspirazione e di iniezione. La fig.5.3 mostra una delle fasi finali di preparazione del sacco, da questa si può evincere la disposizione dei tubi di iniezione ed aspirazione e l'uso del distributore (rete di colore azzurro). La fig.5.4, è invece relativa alla fase di infiltrazione della resina.

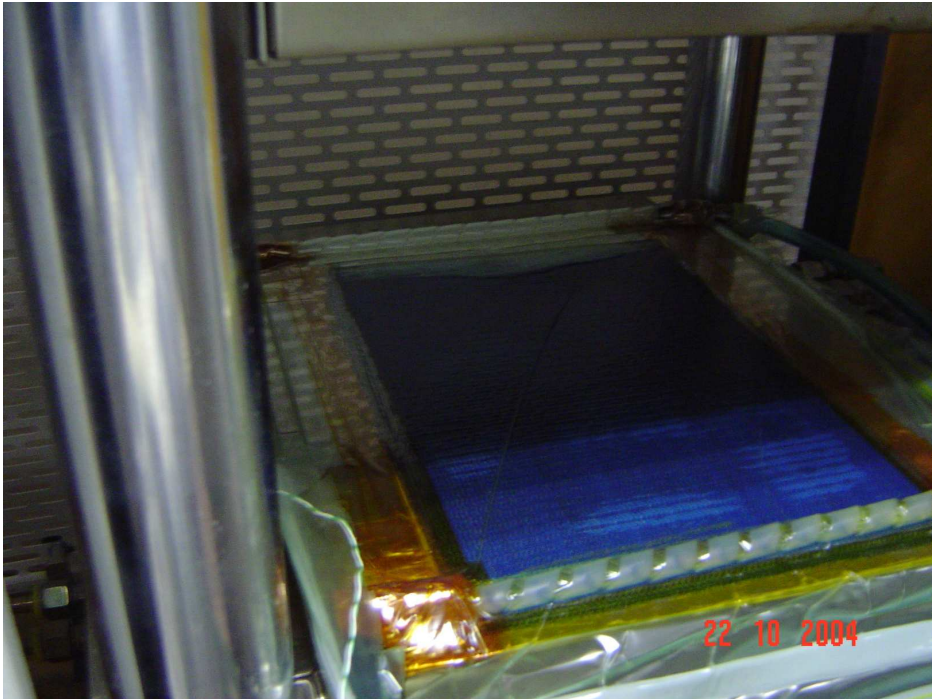


Fig.5.4 VARTM: Fase di infiltrazione

5.2.2 Specifiche di processo

Una volta preparato il sacco, è stato applicato il vuoto e si è disposto il sacco sul piatto riscaldato di una pressa da laboratorio, parallelamente la resina contenuta in un serbatoio è stata riscaldata fino a che ha raggiunto la temperatura di 80°C. Quando la termocoppia disposta all'interno del sacco ha indicato una temperatura di 120°C si è proceduto all'iniezione della resina. La resina è stata iniettata ad una temperatura (80°C) cui corrisponde una viscosità ottimale per il processo di impregnazione, ciò in accordo con la caratterizzazione reologica illustrata nel precedente capitolo.

Nel momento in cui la resina ha raggiunto il bleeder, posizionato tra la preforma ed il tubo di aspirazione, il circuito di iniezione è stato chiuso e la temperatura è stata aumentata per la successiva fase di cura. La fase di cura, così come indicato dal fornitore della resina, è

stata effettuata a 160°C per un tempo di 75 minuti, mentre la post-cura ha una durata di 120 minuti ad una temperatura di 180°C. Una specifica di processo di notevole importanza per il VARTM è la durata di applicazione del vuoto, infatti il mantenimento del vuoto durante la cura e la post-cura da un lato tende a migliorare la compattazione del pezzo, ma nello stesso tempo, facilitando l'evaporazione di componenti volatili presenti nella resina, può comportare un aumento della porosità del prodotto finito a discapito delle proprietà meccaniche dello stesso; nel nostro caso, abbiamo notato dei risultati migliori mantenendo un vuoto piuttosto spinto per tutta la durata del processo.

5.2.3 Problematiche iniziali ed ottimizzazione del set-up

I primi tentativi di ottenere strutture planari mediante tecnologia VARTM hanno mostrato l'impossibilità di ottenere una completa impregnazione senza l'ausilio di un distributore. Infatti, con le caratteristiche chimico-fisiche del nostro sistema Preforma-Matrice, risultava impossibile, attenendosi alle specifiche di processo, ottenere un'infiltrazione rapida, il moto della resina risultava sempre più lento lungo la direzione dello stesso, fino ad arrestarsi non permettendo una completa impregnazione della preforma, un esempio di pannello ottenuto senza l'utilizzo del distributore è mostrato in fig.5.5 dalla quale si nota una discreta impregnazione solo lungo i bordi che hanno evidentemente costituito una direzione preferenziale per il moto della resina.



Fig.5.5 Pannello non completamente impregnato

Di fondamentale importanza è risultato anche l'utilizzo di un vacuometro per il controllo del livello di vuoto.



Fig.5.6 Vacuometro inserito nel circuito di aspirazione

Un vuoto non molto spinto, dovuto alla presenza di fessure nel sacco, comporta infatti la presenza di sacche d'aria che si ripercuote in zone secche meglio note come *Dry Spot* nel pezzo finito così come mostrato in fig.5.8.

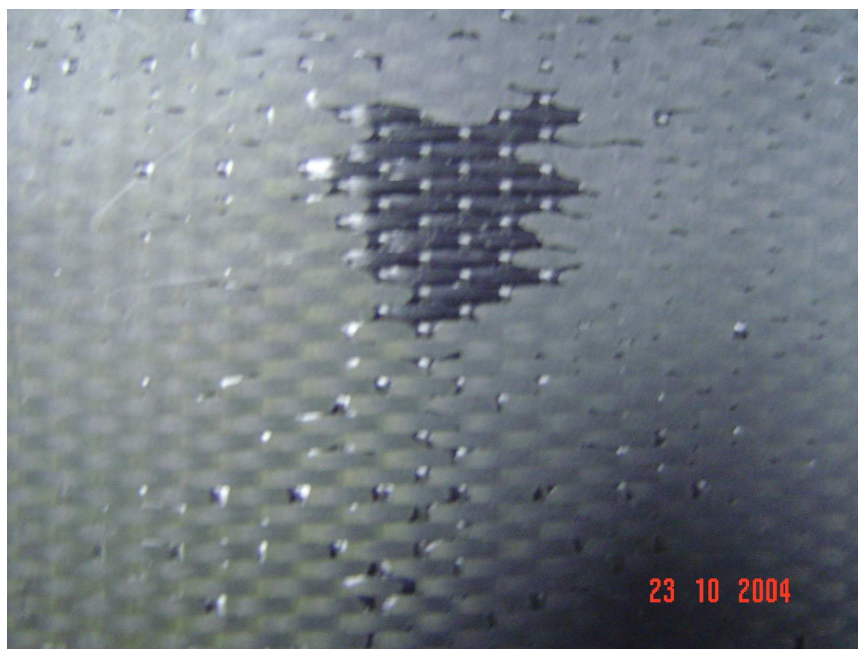


Fig.5.7 DRY SPOT

Un altro difetto inizialmente riscontrato nelle nostre esperienze, è stato una curvatura non desiderata dei pannelli (vedi Fig.5.8). Tale inconveniente è stato eliminato mantenendo il vuoto durante l'intero processo.

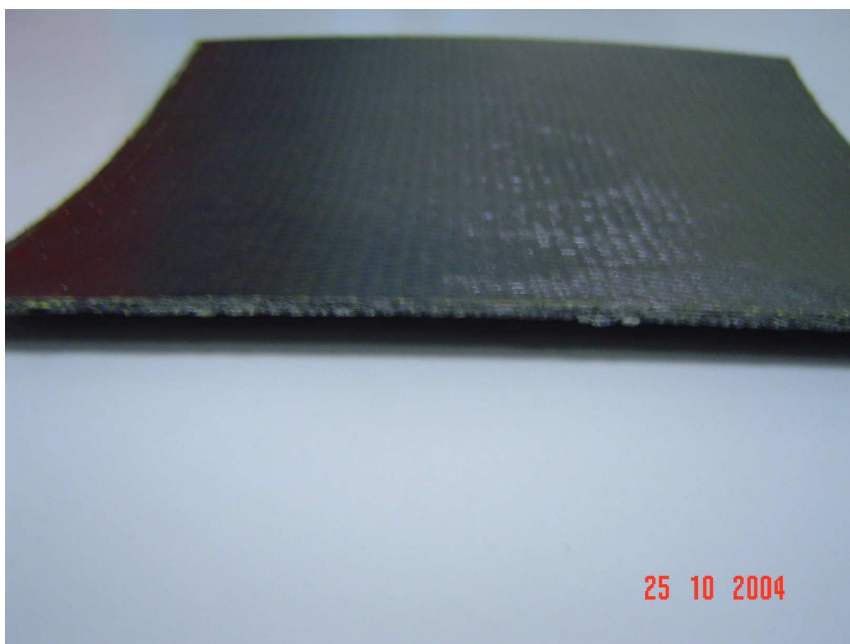


Fig.5.8 Indesiderata incurvatura del pannello.

Nelle figure 5.9 e 5.10 sono mostrati infine i pannelli ottenuti con il set-up attuale, con una disposizione delle fibre rispettivamente a 0° e a 90° . Ad un controllo visivo tali pannelli sembrano rispettare le caratteristiche e la finitura desiderate; da questi sono stati ricavati dei campioni su cui sono state effettuate delle prove meccaniche per verificare la bontà dei pannelli ottenuti con il nostro set-up ottimizzato.

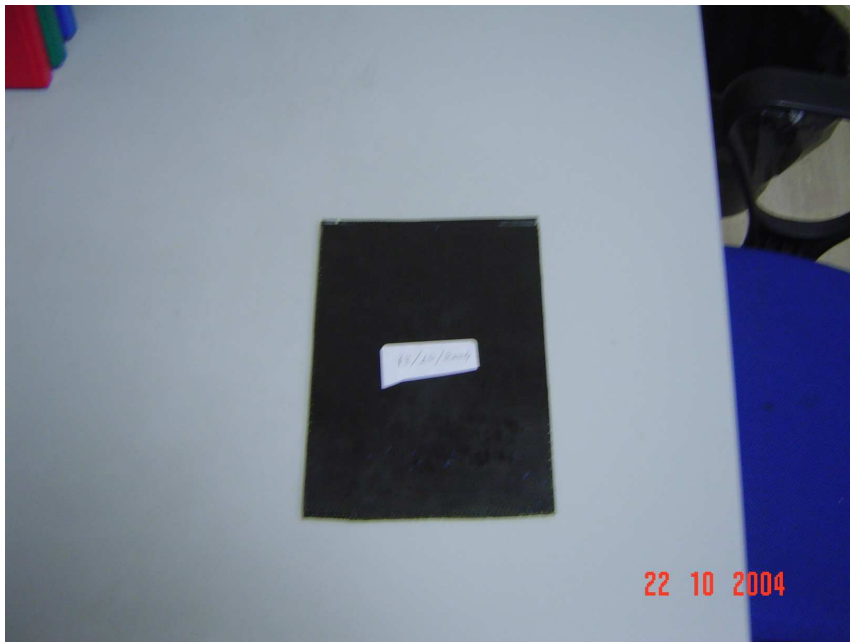


Fig.5.9 Pannello VARTM Lay-up 8 Plies a 0°



Fig.5.10 Pannello VARTM Lay-up 8 Plies a 90°

5.3 CARATTERIZZAZIONE MECCANICA DEI LAMINATI PRODOTTI MEDIANTE VARTM

Dalle lastre preparate con la tecnica del VARTM sono stati ricavati dei campioni. Tali campioni sono stati testati meccanicamente in accordo alla norma ASTM 3039 e sono stati misurati il modulo elastico, lo sforzo massimo e la deformazione a rottura; il modulo elastico è stato misurato con estensometro.

I provini sono stati testati nella direzione delle fibre di rinforzo e in quella ortogonale ad esse. In tabella 5.1 sono riportati i risultati dei test per ogni singolo provino.

La caratterizzazione meccanica consente di valutare la qualità del processo di impregnazione e, più generale, del processo di produzione utilizzato; testando provini ricavati da varie parti della lastra impregnata è possibile valutare l'omogeneità dell'impregnazione. Infatti, ad una ristretta dispersione dei dati di caratterizzazione meccanica corrisponde un'impregnazione omogenea delle fibre ed un rapporto costante fibra/matrice.

Di seguito è riportato il modello teorico che prevede il modulo elastico di un composito a fibra continua unidirezionale nella direzione delle fibre:

$$E_c = v_f E_f + v_m E_m$$

In cui E_c , E_f e E_m sono rispettivamente il modulo elastico del composito, delle fibre e della matrice; v_f e v_m la frazione volumetrica delle fibre e della matrice; poiché il composito è bicomponente si ha: $v_f + v_m = 1$. Sostituendo i valori reali si ottiene:

$$0.5 \cdot 238 + 0.5 \cdot 2.89 = 120.44 \text{ [MPa]}$$

	Modulo di Young [MPa]	Sforzo max [MPa]	Deformazione a rottura [%]
Provino 1 a 0°	87342.0	558.2	3.87
Provino 2 a 0°	82579.5	648.6	4.12
Provino 3 a 0°	108691.3	715.0	4.87
Provino 4 a 0°	78357.9	807.9	3.53
Provino 5 a 0°	82020.4	840.9	3.98
Media	87798.2	714.1	4.1
Deviazione standard	12108.5	115.6	0.50
Provino 1 a 90°	19321.2	31.1	1.49
Provino 2 a 90°	21012.6	34.1	0.66
Provino 3 a 90°	16003.9	40.5	0.82
Provino 4 a 90°	18963.4	35.8	0.86
Provino 5 a 90°	17984.7	34.9	0.68
5.3.1 Media	18657.2	35.3	0.90
Deviazione standard	1842.2	3.4	0.34

Tab. 5.1

Il valore teorico è evidentemente più elevato dei dati sperimentali. Tale modello, infatti, è basato sulle seguenti ipotesi:

- a) Le fibre sono distribuite uniformemente all'interno della matrice
- b) Adesione perfetta tra fibre e matrice
- c) Assenza di vuoti nella matrice
- d) I carichi applicati sono paralleli o ortogonali alla direzione delle fibre
- e) Nella lamina non ci sono stress residui
- f) Il comportamento delle fibre e della matrice è elastico lineare

Le ipotesi teoriche che non sono sempre verificate nel particolare sistema fibra-matrice utilizzato sono: l'ipotesi riguardante la distribuzione uniforme delle fibre e quella sull'assenza di vuoti nella matrice. La differenza tra modulo sperimentale e teorico è pertanto un indice di quanto il composito sia privo di vuoti ed il rapporto volumetrico fibra-matrice sia omogeneo all'interno del composito: minore è questa differenza, maggiormente il composito si avvicina alle ipotesi teoriche.

Analizzando i dati di tabella 5.1 si evince che i campioni prelevati dalla lastra 1 hanno una bassa dispersione di valori, sia nella direzione parallela alle fibre che in quella ortogonale; ciò conferma una buona impregnazione delle fibre ed una distribuzione omogenea fibra-matrice all'interno di tutta la lastra.

PARTE TERZA

SPERIMENTAZIONE

CAPITOLO 6

Misure di permeabilità e ottimizzazione del processo di Vacuum Assisted Resin Transfer Molding

Il nocciolo sperimentale del lavoro illustrato è consistito nella misura della permeabilità trasversale e longitudinale *in situ*, di un rinforzo in fibre di carbonio, durante la fase di impregnazione di un processo di Vacuum Assisted Resin Transfer Molding. A tal uopo è stato messo a punto un sistema di misura basato su sensori in fibra ottica, pilotato da un PC mediante un software realizzato in ambiente LabView®. Il processo di infiltrazione è stato anche simulato mediante un codice ad elementi finiti realizzato dall'Ing. Antonucci dell'Istituto per i materiali compositi e biomedici del CNR di Napoli, dal confronto tra i dati sperimentali e dalla simulazione, si è quindi riuscito a caratterizzare la permeabilità del rinforzo e del mezzo di distribuzione.

6.1 MISURA DI PERMEABILITA' MEDIANTE L'UTILIZZO DI SENSORI IN FIBRA OTTICA

Le fibre ottiche possono essere utilizzate per monitorare il flusso della resina attraverso la preforma e quindi per la determinazione della permeabilità della stessa, mediante la più

volte citata applicazione della legge di Darcy; esse infatti trasmettono una variazione di segnale al passaggio della resina.

Il sensore utilizzato si basa sulla tecnica OTDR (Optical Time Domain Reflectometry) e sfrutta le leggi di rifrazione di Fresnel; esso è costituito da una sorgente laser modulata, un tratto di fibra ottica, un accoppiatore ed un fotorivelatore. La fibra ottica presenta un terminale connesso al trasmettitore ed un altro dotato di opportuno taglio ortogonale, da inserire tra gli strati di fibre secche da impregnare. La risposta del sensore è funzione della differenza tra l'indice di rifrazione della fibra e quello del materiale che circonda la superficie del taglio. In pratica, la luce, proveniente dal trasmettitore laser, è guidata all'interno del tratto di fibra ottica fino all'interfaccia; qui, parte della potenza viene trasmessa e parte viene riflessa. Il segnale riflesso, tramite un accoppiatore, è guidato fino al fotorivelatore; tramite questo strumento è quindi possibile valutare la potenza riflessa. La potenza ottica riflessa all'interfaccia è pari al prodotto tra la potenza incidente ed il coefficiente di riflessione R la cui espressione, basata sulle relazioni di Fresnel, è la seguente:

$$R = \frac{n_f \cdot \cos \theta - (n_m^2 - n_f^2 \cdot \sin^2 \theta)^{1/2}}{n_f \cdot \cos \theta + (n_m^2 - n_f^2 \cdot \sin^2 \theta)^{1/2}} \quad (14)$$

in cui θ è l'angolo di incidenza dalla luce all'interfaccia, n_f ed n_m sono, rispettivamente, l'indice di rifrazione della fibra e del materiale che ricopre la sezione del taglio.

Misurando la potenza riflessa, è quindi possibile monitorare le variazioni dell'indice di rifrazione dell'interfaccia; da ciò avere informazioni precise circa il passaggio della resina.

Si è scelto di utilizzare sensori in fibra ottica, per monitorare l'avanzamento del fronte del flusso della resina, perché, le ridotte dimensioni delle fibre ne favoriscono l'inserimento, limitando al minimo le modificazioni delle caratteristiche all'interno del pezzo, rendendo le caratterizzazioni sperimentali *in situ* del rinforzo altamente attendibili, d'altro canto, però, la fragilità delle fibre ha costituito un problema, durante la fase sperimentale, di rilevanza non trascurabile.

6.2 SET-UP DI MISURA

Il set-up di misura è sostanzialmente costituito da un apparato hardware in grado di ricevere i segnali dei sensori in fibra ottica e da un software di gestione, realizzato in ambiente LabView®, che ha una duplice funzione: esso permette sia di gestire da remoto l'apparato di misura hardware che di elaborare i segnali ricevuti.

Di seguito si illustrano in maggior dettaglio sia la stazione di misura che il software di gestione.

6.2.1 Strumentazione Hardware

L'apparato hardware di misura è costituito da uno switch ottico JDS uniphase National Instrument, da una scheda di acquisizione DAQ PCI-6034E National Instrument., da un rifrattometro realizzato presso lo SmartLab della facoltà di Ingegneria dell'Università degli Studi di Napoli Federico II, dalla scheda di acquisizione N.I. DAQ PCI-6034E e da un Personal Computer.

L'apparato utilizzato permette di monitorare la riflettività all'interfaccia tra fibra ottica e mezzo circostante permettendone un utilizzo come sensore in svariati contesti.

Il segnale ottico in uscita dallo switch va in ingresso al rifrattometro dal quale escono due segnali in tensione, il primo relativo al segnale *sorgente* ed il secondo al segnale *riflesso*, il loro rapporto, effettuato numericamente dal software è, a meno di costanti moltiplicativi, la riflettività all'interfaccia.

Lo Switch ottico utilizzato è dotato di otto canali analogici in ingresso, per questo motivo, è possibile effettuare misure con un numero massimo di otto fibre utilizzate come sensori in diverse posizioni spaziali. In figura 6.1 è mostrato il Set-up hardware utilizzato, lo strumento sulla sinistra è il rifrattometro, mentre al lato si nota lo Switch ottico, con 4 fibre ottiche collegate, in particolare si nota il numero 1 sul display che indica che in quell'istante il segnale in uscita dallo switch ed in ingresso al rifrattometro è quello relativo alla fibra ottica collegata allo switch mediante la porta di ingresso numero 1.

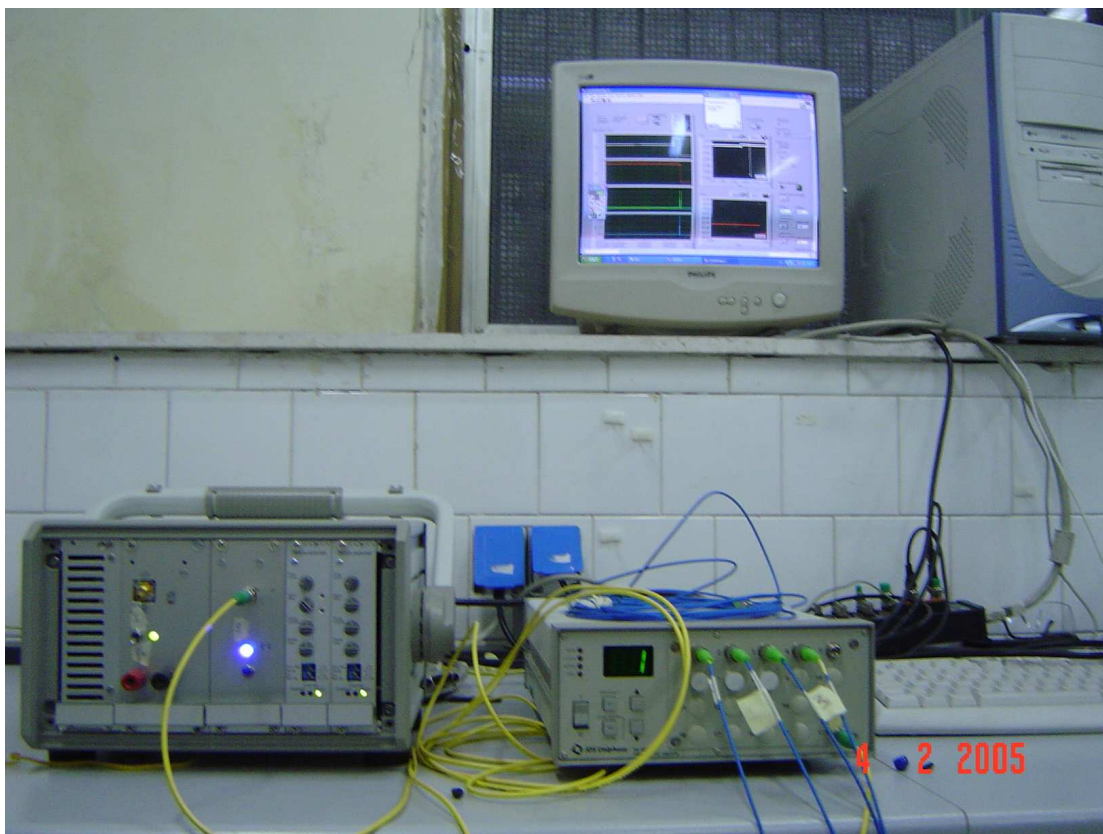


Fig.6.1 Set-up hardware per la misura di permeabilità.

6.2.2 Software di misura

Il software realizzato permette di impostare il numero di fibre (max 8) ed il tempo di permanenza su ciascuna fibra che caratterizzano il *routing* dello Switch. In pratica si è ottenuto un controllo da remoto dello strumento rendendo automatico il passaggio dello stesso da una fibra alla successiva ad ogni prestabilito intervallo di tempo. Parallelamente al controllo dello switch, il software comanda la scheda DAQ per l'acquisizione di un segnale analogico in tensione che viene contemporaneamente salvato su file.

Il software per la gestione della strumentazione è stato realizzato in ambiente LabView® e si compone di due sottoprogrammi sostanzialmente indipendenti: pilotaggio dello Switch ed Acquisizione dei segnali analogici in tensione.

Iniziamo analizzando nel dettaglio la parte relativa al controllo dello Switch.

Il controllo da remoto dello Switch ottico viene effettuato utilizzando i drivers in LabView® dello strumento stesso. In particolare i comandi utilizzati sono:

Init.vi



Questo VI apre una sessione VISA relativamente all'utilizzo di un'interfaccia GPIB o seriale.

Parse.vi



Questo VI, concatenando i parametri di ingresso, crea una stringa che permette di formalizzare i comandi di ingresso per gli altri drivers.

Write.vi



Questo VI è equivalente al vi VISA Write, in pratica trasferisce i dati allo specifico strumento o interfaccia indicato nel 'VISA resource name', inoltre qui viene specificato in ingresso il tipo di interfaccia mediante il quale sta avvenendo la comunicazione (GPIB o RS232)

Close.vi



Questo VI chiude la comunicazione con il canale VISA.

Dal diagramma a blocchi del nostro software, è, a questo punto, facile individuare la parte relativa al controllo dello Switch; il blocco è composto da init.vi che apre la sessione

VISA, da una prima coppia di *parse.vi* e *write.vi* che permette l'individuazione dello strumento, la seconda coppia *parse.vi* e *write.vi* permette invece di scegliere il canale dello switch con cui comunicare (si noti infatti che in questo caso si utilizza anche l'ingresso 'switch' che permette di individuare il canale dello strumento). Infine la sessione VISA viene chiusa mediante *close.vi*.

Come detto in precedenza, il nostro software permette di pilotare lo Switch in modo tale da *interrogare* sequenzialmente e per un tempo prefissato ogni singola fibra relativa ad un singolo canale dello strumento. Definendo $T_R = T_S \times N_F$

dove:

T_R è il tempo di *routing* (Tempo totale di scansione su tutte le fibre utilizzate)

T_S è il tempo di scansione di ciascuna fibra

N_F è il numero di fibre utilizzate

Si noti che detto t il tempo effettivamente trascorso dall'inizio dell'esecuzione della plugin, il quoziente intero del rapporto tra t e T_R definisce il numero n_R di *routing* effettivamente completati, e, sottraendo a t il prodotto T_R per n_R , si ottiene una normalizzazione del tempo rispetto a T_R ; in pratica si ottiene il tempo trascorso all'interno del *routing* attuale. Una volta individuato questo tempo che definiamo t_R , il quoziente intero aumentato di uno del rapporto tra t_R e T_S ci fornisce il numero del canale dello Switch con cui si sta comunicando. L'algoritmo appena descritto è proprio quello che ci permette di pilotare lo Switch ottico una volta stabilito il numero di canali dello strumento utilizzati e il tempo di scansione su ciascuna fibra. Per tradurre l'algoritmo in LabView® è stato necessario creare un contatore per individuare il tempo effettivamente trascorso dall'inizio dell'esecuzione del programma. Ciò è stato realizzato con l'ausilio della funzione:

Get time millisecond value.vi



Questa funzione ritorna il tempo in millisecondi trascorso dal 1 Gennaio 1901.

Inserita in un ciclo while, tale funzione effettua un conteggio restituendo continuamente i tempi in millisecondi trascorsi relativamente alla suddetta data. Sottraendo a tali valori il

valore relativo all'inizio dell'esecuzione del programma e scalando del fattore mille, si ottiene il conteggio in secondi a partire dall'esecuzione della plug in. Inoltre il valore relativo al numero della fibra che ad un certo tempo t e per un certo intervallo di tempo T_S deve essere *interrogata* e che viene ottenuta mediante la traduzione in LabView® dell'algoritmo precedentemente descritto rappresenta l'ingresso 'switch' del driver write.vi. A questo punto è facile identificare, dal diagramma a blocchi del nostro software, riportato di seguito, tutta la parte relativa al pilotaggio dello switch ottico. A questo punto descriviamo come è stata ottenuta l'acquisizione dei segnali analogici in uscita dal rifrattometro.

Parallelamente al pilotaggio dello Switch, la plug controlla l'acquisizione di due segnali analogici in tensione da parte della scheda d'acquisizione DAQ. Un segnale è quello relativo alla sorgente e l'altro rappresenta il segnale riflesso. Il software, permette quindi il salvataggio su file del rapporto tra questi segnali che rappresenta, a meno di costanti moltiplicative, la riflettività all'interfaccia tra la fibra ed il mezzo esterno.

L'acquisizione viene effettuata mediante le funzioni LabView® *Analog Input*, e più dettagliatamente attraverso la sequenza AI Config.vi, AI Start.vi, AI Read.vi e A.I. Clear.vi.

AI config.vi



Questo VI configura un'operazione di acquisizione analogica per uno specificato set di canali, configurando l'hardware e predisponendo un buffer per le operazioni di acquisizione

AI Start.vi



Questo VI inizializza un'acquisizione analogica mediante buffer, stabilisce la velocità di campionamento, il numero di campioni da acquisire e le condizioni di triggering.

AI read.vi



Questo VI legge i dati di un'acquisizione analogica con buffer, l'output può essere di vari tipi, nel nostro caso si tratta di forme d'onda.

AI clear.vi



Questo VI permette di stoppare un'acquisizione ed eliminare i dati contenuti nel buffer, nel momento in cui si vuole effettuare una nuova acquisizione, occorre utilizzare nuovamente AI config.vi per predisporre nuovamente i parametri di acquisizione.

Il salvataggio del rapporto dei due segnali viene effettuato invece grazie alla funzione

Write to file.vi



Questa funzione permette di salvare uno o più segnali (nel nostro caso il rapporto tra due segnali) su un file definito in un percorso nel pannello di controllo, insieme ad una colonna rappresentativa della scala dei tempi in cui questi segnali sono stati acquisiti.

Parallelamente al software appena illustrato, è stato realizzato anche un altro software di gestione, che fa in modo che lo switch cambi sequenzialmente fibra nel momento in cui, confrontando il valore attuale con il precedente, si è avuto un netto abbassamento del segnale acquisito. Quest'ultimo software anche se più semplice e con meno possibilità di applicazioni rispetto a questo appena illustrato, risulta però particolarmente adatto per il monitoraggio del fronte di flusso. Nelle misure sperimentali, sono stati utilizzati indifferentemente i due software senza sostanziali differenze nei risultati ottenuti. In figura 6.2 è mostrato il pannello di controllo mentre in figura 6.3 il diagramma a blocchi del software ampiamente descritto.



Fig.6.2 Pannello di controllo

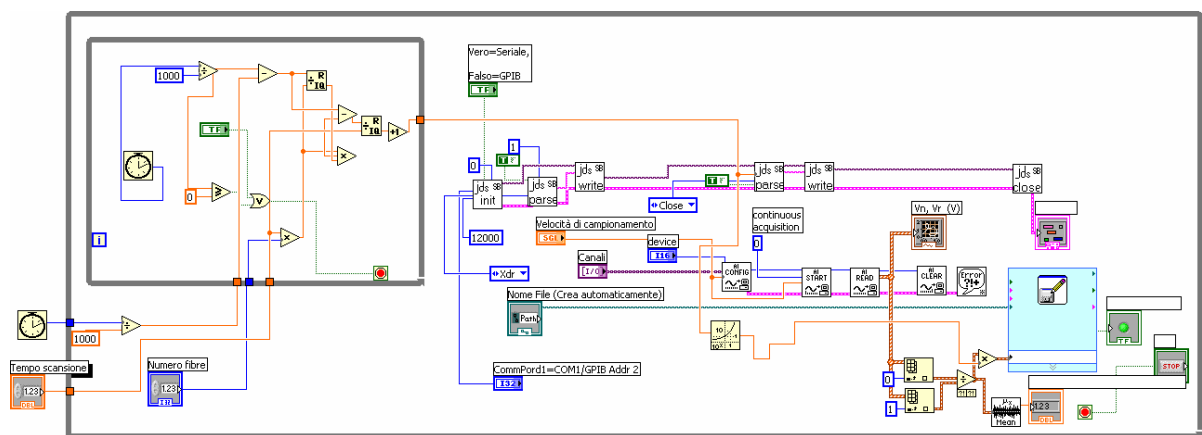


Fig.6.3 Pannello di controllo

6.3 CARATTERIZZAZIONE SPERIMENTALE DI UN RINFORZO IN FIBRE DI CARBONIO

L'obiettivo che abbiamo voluto raggiungere mediante l'utilizzo delle fibre ottiche, è stato quello di determinare in situ la permeabilità di un rinforzo in fibra di carbonio mostrato in figura 6.4, durante un processo di tipo V.A.R.T.M. (**V**acuum **A**ssisted **R**esin **T**ransfer **M**oulding).

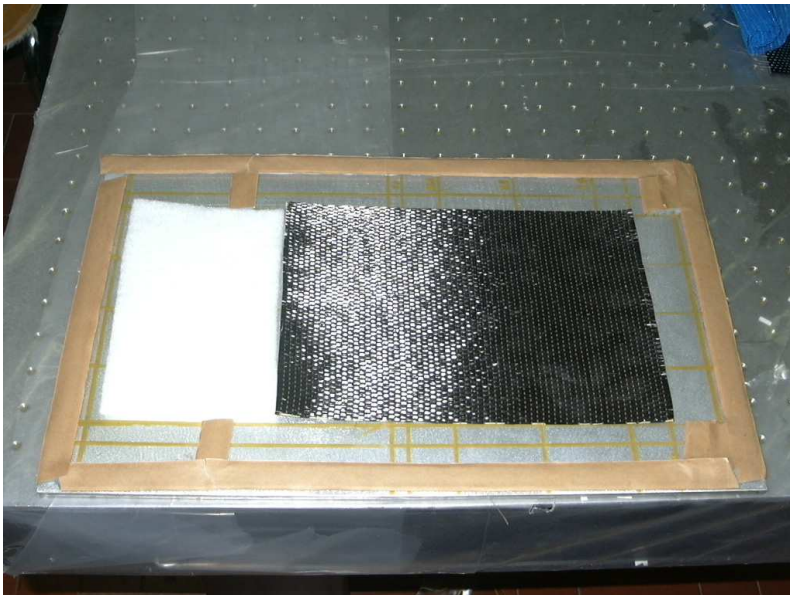


Fig.6.4 Preforma in fibre di carbonio

In fig.6.5, è schematizzato il set-up utilizzato nel nostro caso.

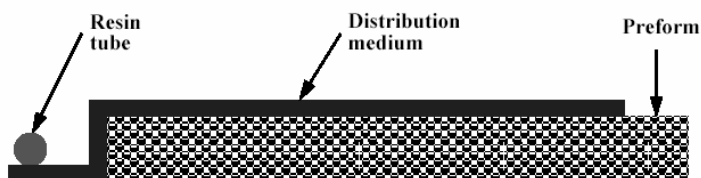


Fig.6.5 Schematizzazione del set-up utilizzato per il V.A.R.T.M.

E' stato caratterizzato un rinforzo unidirezionale in fibra di carbonio del tipo Tenax HTA 513. I fluidi di lavoro usati nelle nostre prove sperimentali sono stati una resina epossidica, la RTM6 di viscosità 0.7 Pa·s, ed olio di ricino di viscosità 0.8 Pa·s, misurata mediante reometro rotazionale. Sono stati utilizzati otto strati di laminato in fibra di carbonio delle seguenti dimensioni: $16 \times 16 \text{ cm}^2$, disposti a 0° rispetto alla direzione del fluido viscoso. Il laminato così composto è stato disposto su una piastra metallica, precedentemente trattata con un liquido distaccante. Come mezzo di distribuzione è stata utilizzata una rete di plastica (di due tipologie differenti) che è stata posta sullo strato superiore del laminato. Il tubo di aspirazione è un tubo a spirale collegato ad un Venturi a sua volta collegato ad una pompa a vuoto. E' stato utilizzato un vacuometro per misurare il livello di vuoto all'interno del sacco. Un peel-ply distaccante è stato posto tra il mezzo distributore e il rinforzo per facilitare il distacco, per evitare perdite di resina e dannose espulsioni di sostanze volatili. In figura 6.6 è mostrato il set-up sperimentale realizzato.

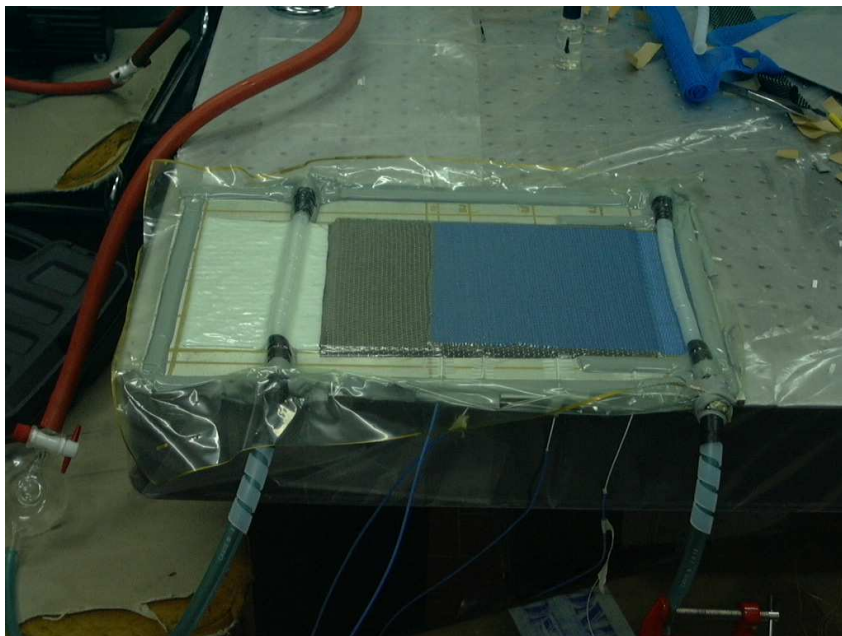


Fig.6.6 V.A.R.T.M. set-up realizzato.

Mediante il tubo, di iniezione, a spirale il fluido di lavoro utilizzato passa da un contenitore, a pressione atmosferica, all'interno del sacco in cui è stato fatto preventivamente il vuoto. In fig.6.7 è mostrato il sacco in cui non è stato ancora applicato il vuoto.

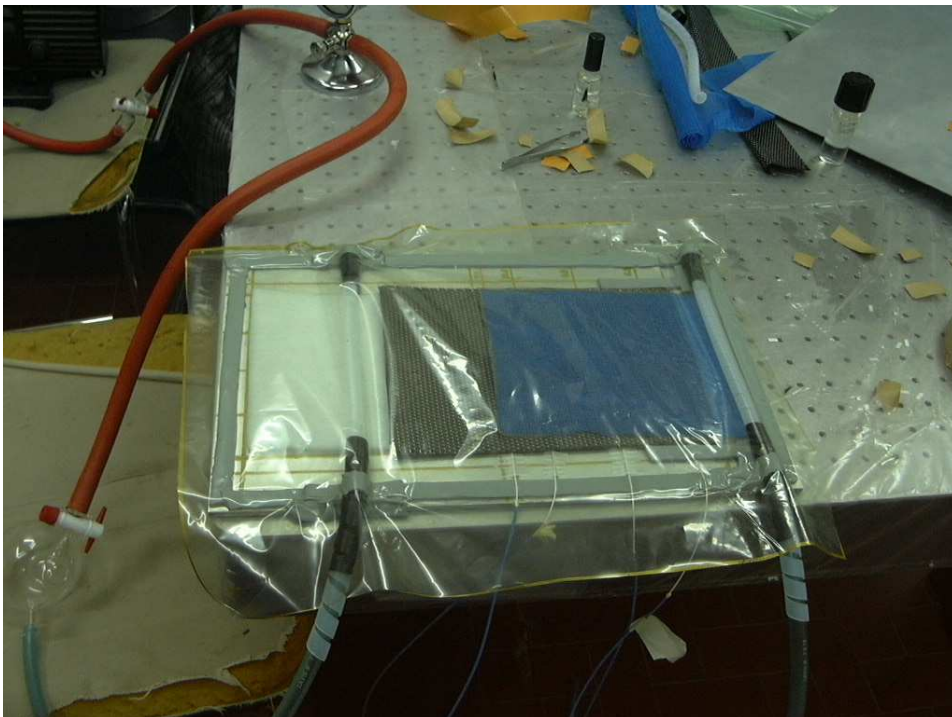


Fig.6.7 Sacco prima dell'applicazione del vuoto

In fig.6.8, invece, è mostrato il sacco durante l'applicazione del vuoto.

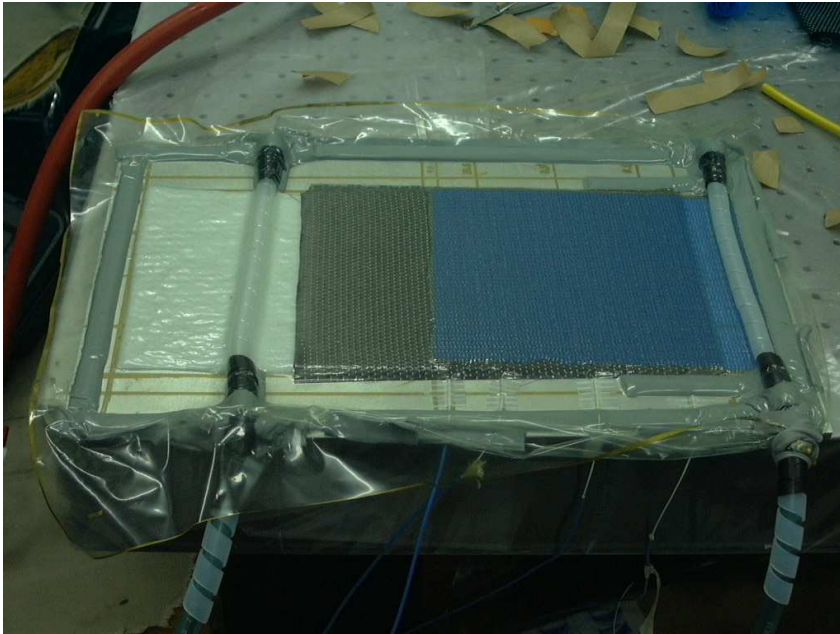


Fig.6.8 Sacco durante l'applicazione del vuoto

La rete azzurra, mostrata in figura 6.8, è il mezzo distributore mediante il quale il fluido viscoso raggiunge il nostro rinforzo. Il fenomeno fisico mediante il quale il fluido viscoso si muove da una zona a pressione atmosferica ad una zona in cui è stato applicato il vuoto (siamo al di sotto della pressione atmosferica), si basa sulla nota legge di Darcy (1):

$$u = \frac{k_{sat}}{\eta} \frac{\Delta p}{L}$$

dove u è la velocità, k_{sat} è la permeabilità del rinforzo, η è la viscosità del fluido, Δp è la differenza di pressione imposta, ed L è la distanza del fronte del flusso dall'inizio del rinforzo (dalla parte dell'iniezione), in fig.6.10 è mostrata la fase di avanzamento del flusso.

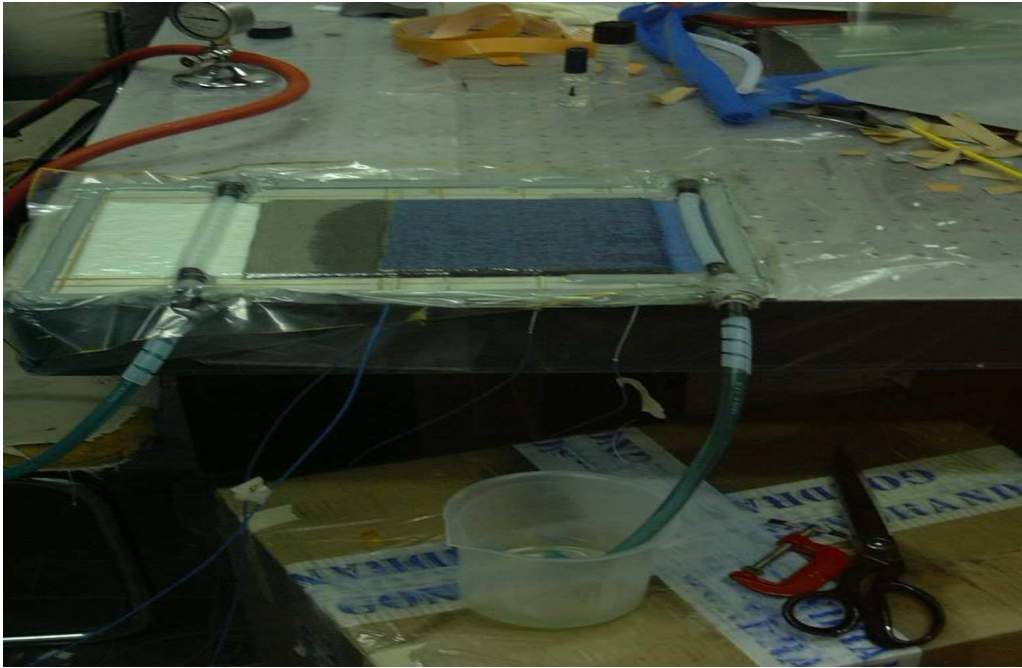


Fig.6.9 Particolare del flusso che avanza verso il tubo di aspirazione.

Nei test effettuati, si è utilizzato, come fluido viscoso, sia un olio di viscosità $0.8 \text{ Pa}\cdot\text{s}$, che la resina epossidica RTM6, di viscosità $0.7 \text{ Pa}\cdot\text{s}$. Sono stati inoltre utilizzate due diverse reti plastiche con una maglia più o meno fitta e di colori diversi, di seguito saranno appunto indicate come rete blue e rete azzurra in virtù della differente colorazione. Dalla formula di Darcy (1), notiamo che tutte le variabili sono note tranne la permeabilità del rinforzo k_{sat} . A tale grandezza possiamo risalire monitorando in situ il flusso del fluido viscoso, mediante l'inserimento delle fibre ottiche in diverse posizioni all'interno del rinforzo. Abbiamo fissato, infatti, delle particolari posizioni in cui inserire le fibre ottiche. In figura 6.10 mostriamo la griglia disegnata sulla piastra metallica, dove è appoggiato il nostro rinforzo. Come può notarsi dalla figura, sono state fissate quattro distanze dal punto di iniezione, che si trova all'estremità destra della piastra metallica nella figura 6.10. Le fibre ottiche sono state inserite in corrispondenza di queste distanze ortogonalmente alla direzione del flusso del fluido viscoso come si può constatare dalla figura 6.11.

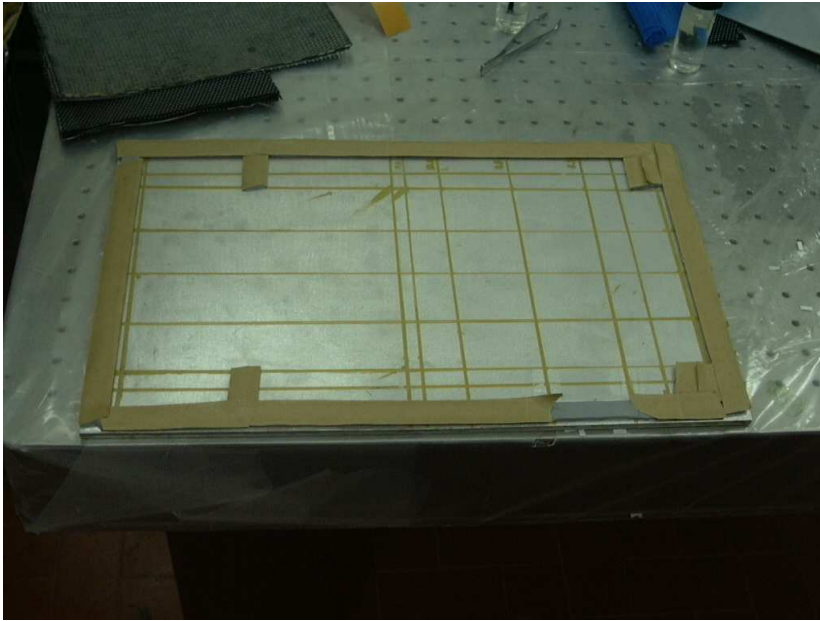


Fig. 6.10 Griglia disegnata sulla piastra metallica

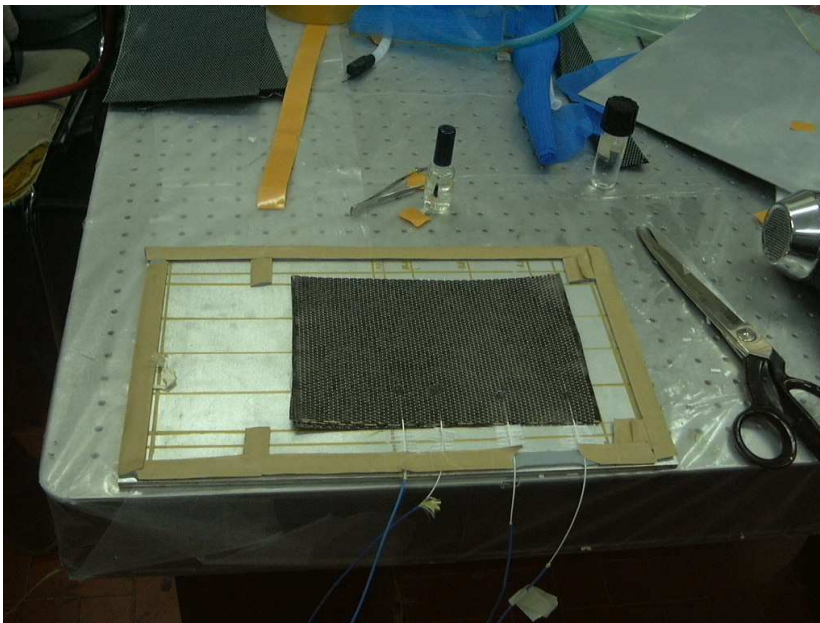


Fig. 6.11 Fibre ottiche inserite all'interno del rinforzo

Le fibre ottiche sono state inserite alle seguenti distanze:

- 2.5 cm
- 7.5 cm
- 12.5 cm
- 15 cm

e a diversi livelli all'interno del rinforzo. Di seguito si riportano i risultati relativi a quattro prove sperimentali, due prove sperimentali sono state eseguite utilizzando come mezzo di distribuzione una rete rossa di plastica di maglia non molto fitta (fig.6.12), e due prove utilizzando, invece, come detto precedentemente, una rete azzurra, sempre di plastica, ma di maglia più fitta (fig.6.13).

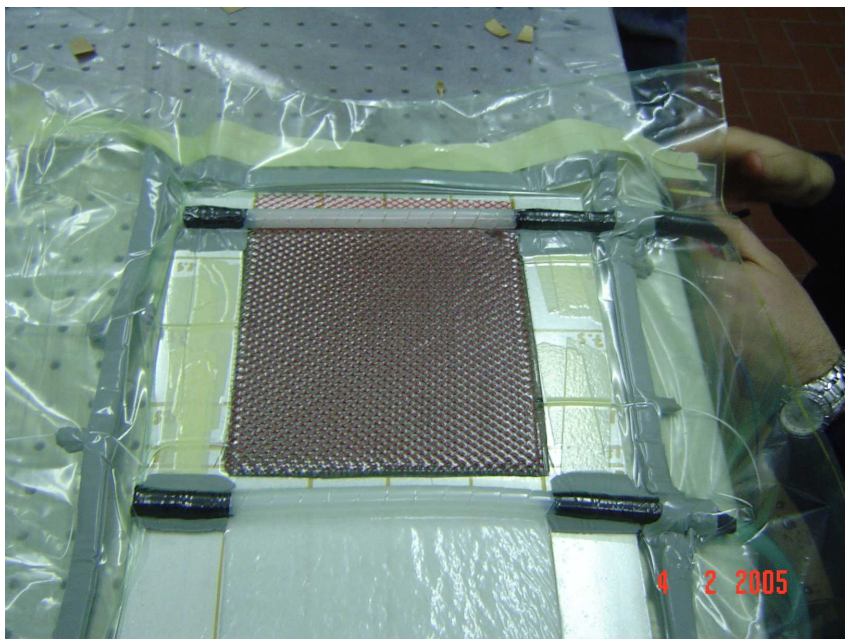


Fig.6.12 Prova sperimentale con rete rossa

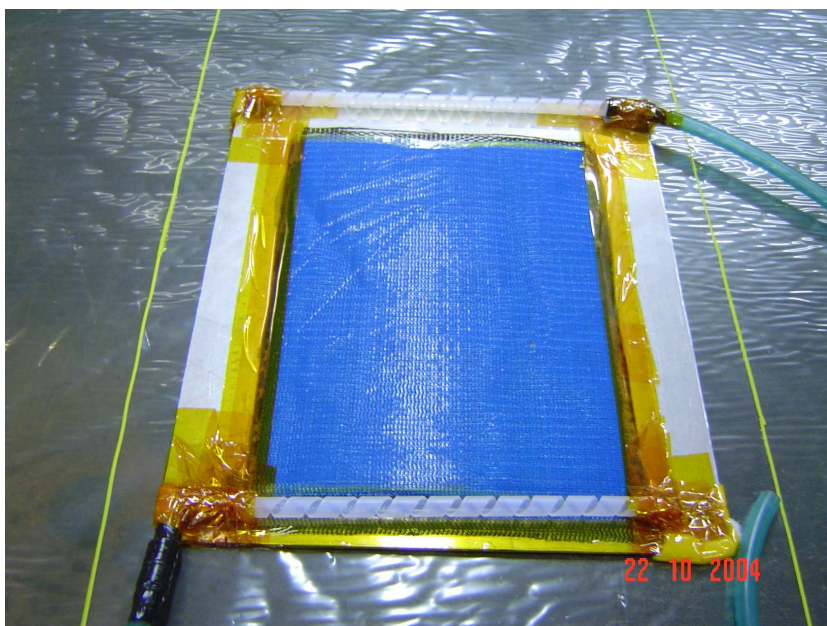


Fig.6.13 Preparazione della prova sperimentale con rete azzurra

In tabella 6.1 sono indicati gli elementi caratterizzanti delle prove sperimentali eseguite.

Test	Materiale	Posizione fibre ottiche	Livello di vuoto	Mezzo di distribuzione
A	Epossidica	-Fra I piani 4-5 (dal basso verso l'alto) a 2.5,7.5,12.5 cm dalla linea di iniezione (le fibre sono mostrate con i numeri 1,2,3) - Fra I piani 1-2 dal basso a 12.5 cm dalla linea di iniezione (la fibra è la numero 4)	0.9 bar	Rete rossa
B	Olio di ricino	Fra I piani 4-5 dal basso a 2.5,7.5,12.5 e 15 cm dalla linea di iniezione (le fibre sono le 1,2,3,4).	0.75 bar	Rete azzurra
C	Olio di ricino	Fra I piani 6-7 dal basso a 2.5,7.5,12.5 e 15 cm dalla linea di iniezione	0.9 bar	Rete azzurra

Tab.6.1 Elementi caratterizzanti il piano di prove sperimentali

Sono stati ottenuti diversi livelli di vuoto, infatti il campo di variabilità è: $[-0,75 ; -0.9 \text{ bar}]$. La differenza sia delle proprietà delle diverse reti in plastica sia dei diversi livelli di vuoto registrati, si riflette, evidentemente, nei risultati sperimentali (vedi fig. 6.15) ottenuti mediante la lettura effettuata mediante le fibre ottiche che hanno monitorato in situ il passaggio dell'olio all'interno del rinforzo.

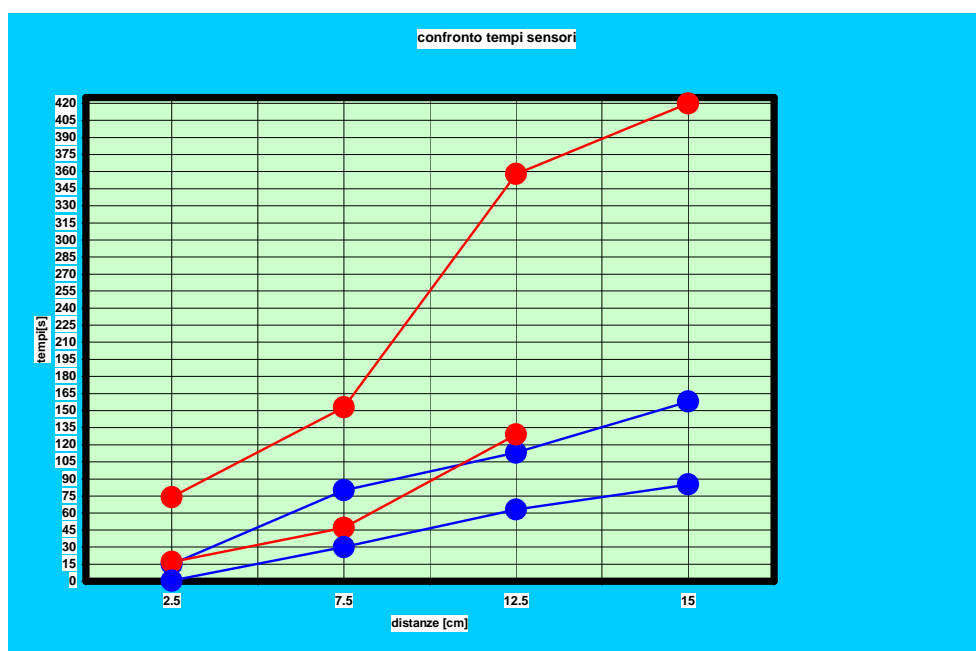


Fig. 6.14 Andamento dei dati sperimentali

Come si può notare in fig.6.14, i dati colorati di rosso sono quelli ottenuti dalle prove eseguite con l'utilizzo della rete rossa, mentre i dati colorati di azzurro sono quelli ottenuti con l'utilizzo della rete azzurra. In ordinata ci sono i tempi, espressi in secondi, mentre in ascissa ci sono le distanze espresse in centimetri. Ad ogni distanza corrisponde una fibra ottica, ed in ordinata c'è l'istante in cui la fibra ha rilevato il passaggio dell'olio. In figura 6.15, invece, mostriamo il grafico di output che mostra più chiaramente gli istanti in cui c'è stato l'abbattimento del segnale letto dalla fibra ottica.

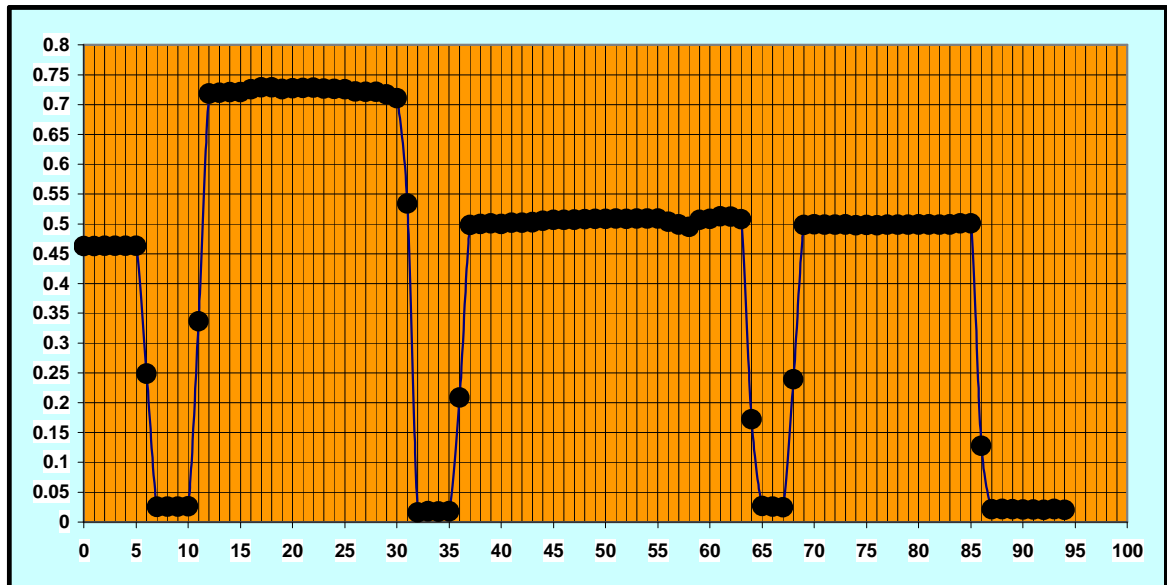


Fig.6.15 Abbattimento del segnale

Si notano, in figura 6.15, quattro abbattimenti corrispondenti alle quattro fibre ottiche che abbiamo inserito all'interno del rinforzo. In tabella 6.2, per chiarezza, riportiamo i tempi di impregnazione misurati dalle fibre ottiche durante le tre prove sperimentali.

Test	Fibre	Tempo, sec	Test	Fibre	Tempo, sec	Test	Fibre	Tempo, sec
A	1	26	B	1	15	C	1	5
	2	39		2	80		2	30
	3	61		3	113		3	63
	4	87		4	158		4	85

Tab.6.2 Tempi di impregnazione

6.4 VALIDAZIONE DEL MODELLO DI IMPREGNAZIONE

Il processo di impregnazione è stato simulato anche numericamente, utilizzando un codice ad elementi finiti realizzato dall'Ing. V. Antonucci dell'istituto IMCB del CNR di Napoli. la rete di distribuzione è stata considerata come una lamina aggiuntiva ai fini della stima della permeabilità longitudinale e trasversale sia del rinforzo in carbonio che della rete in plastica. Il flusso del fluido viscoso è stato analizzato considerando lo stesso su piani paralleli tra di loro. La figura 6.16 mostra la mappa di avanzamento della resina nel caso del test B quando il fluido raggiunge la lamina numero quattro (contando dal basso) a 12.5 cm e a 126 secondi dall'iniezione.

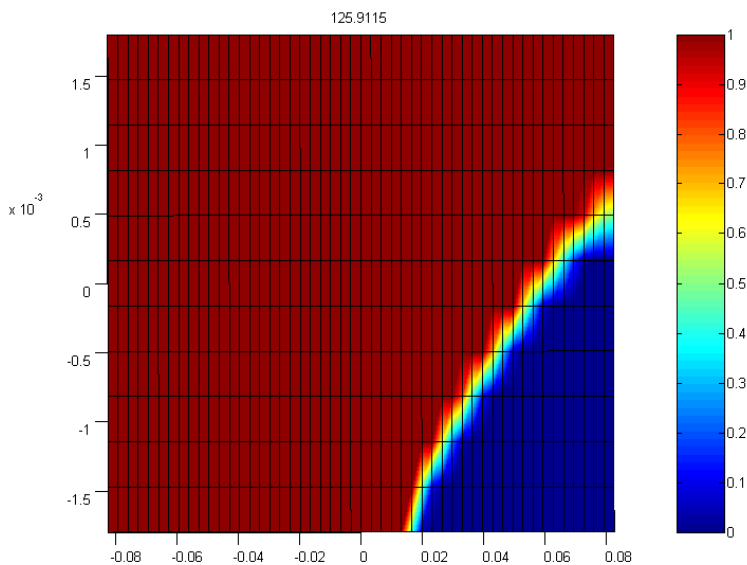


Fig.6.16 Simulazione dell'avanzamento del fluido dopo 125 sec. dall'iniezione

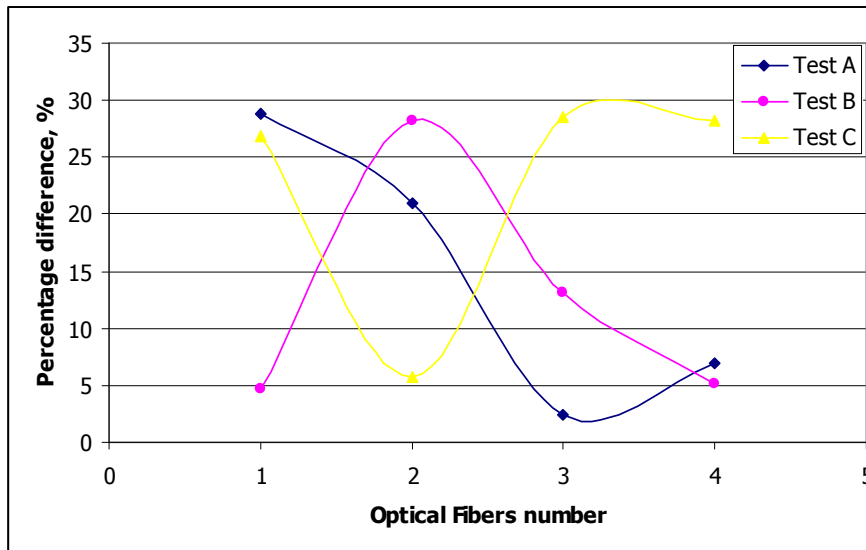


Fig.6.17 Avanzamento del fluido viscoso a 126 secondi dall'iniezione e differenze percentuali tra i dati sperimentali e quelli numerici.

La figura 6.17, infine, mostra la differenza percentuale tra i tempi di impregnazione sperimentali e numerici in funzione della distanza dalla porta di iniezione per il test 3. In generale, le differenze sono meno del 30% che sono considerate accettabili per questo tipo di misure. I risultati numerici per tre test sono stati confrontati con quelli sperimentali per stimare la permeabilità cercando di trovare i valori che meglio fittano i dati analizzati: la permeabilità longitudinale della rete rossa è $2.8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2$, la permeabilità longitudinale della rete azzurra è $1.8 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2$, la permeabilità longitudinale e trasversale del rinforzo è, rispettivamente, $1.5 \cdot 10^{-11} \text{ m}^2$, and $1 \cdot 10^{-12} \text{ m}^2$.

CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI

Nel corso dell'attività di ricerca relativa al lavoro precedentemente illustrato, si è investigato sui processi di produzione di materiali compositi a matrice plastica e rinforzo in fibra di carbonio, ottenuti mediante tecnologie di tipo liquid molding; in particolare è stato studiato il processo di produzione *Vacuum Assisted Resin Transfer Molding* (VARTM).

Nell'ambito del processo di Resin Transfer Molding, ci si è posti l'obiettivo di perseguire la strada dell'ottimizzazione di tale processo, tutt'oggi affrontato, principalmente attraverso un approccio di tipo *Trial and Error*.

L'ottimizzazione di questo processo richiede necessariamente la possibilità di realizzare una buona modellazione del processo di infiltrazione della resina all'interno della preforma di rinforzo. Il processo di infiltrazione è comunemente considerato come il moto di un fluido attraverso un mezzo poroso e, pertanto, modellabile attraverso la legge di Darcy.

Note che siano le caratteristiche chemo-reologiche della resina costituente la matrice del materiale composito da realizzare, e il gradiente di pressione coinvolto nel processo, rimane da determinare la permeabilità della preforma.

Esistono in letteratura diversi approcci sperimentali volti alla misura della permeabilità di un rinforzo nell'ambito di processi di produzione di tipo *liquid molding*; essi si distinguono essenzialmente in due grandi famiglie: tecniche di misura off-line e tecniche di misura on-line (o in situ).

Si è scelto, in questo lavoro di ricerca, di adottare una tecnica di misura di tipo on-line, che, mediante, l'utilizzo di sensori in fibra ottica, ha permesso di monitorare il flusso della resina all'interno della preforma, permettendo così una stima della permeabilità del rinforzo per semplice applicazione della legge di Darcy.

E' stata quindi realizzata una stazione di misura (sia dal punto di vista *hardware* che *software*) ed è stata valutata la permeabilità di un rinforzo in fibra di carbonio.

I valori di permeabilità, sperimentalmente ricavati, sono stati inseriti in un software di modellazione del processo di infiltrazione messo a punto dall'Ing. Vincenza Antonucci, IMCB del CNR di Napoli, ed è risultata una buona aderenza tra i valori derivanti dalle simulazioni dei

tempi di infiltrazione della resina effettuate dal software ed i tempi misurati sperimentalmente mediante la stazione di misura realizzata.

Precedentemente alla realizzazione della stazione di misura ed alla caratterizzazione sperimentale di un rinforzo in fibra di carbonio, è stato necessario riuscire ad ottenere un soddisfacente set-up per la realizzazione di strutture planari in materiale composito inizialmente mediante *Resin Film Infusion* e soprattutto mediante VARTM successivamente.

Quest'attività ha avuto, come base di partenza, un attento studio della letteratura riguardante i processi di produzione di tipo *liquid molding*, cui è seguita una caratterizzazione ed uno studio in letteratura della cinetica di cura e della reologia della resina utilizzata al fine di stabilire parametri di processo ottimali per la produzione delle nostre strutture planari in materiale composito mediante tecnologia VARTM. Oltre allo studio della letteratura inerente i processi di tipo *liquid molding* ed alla caratterizzazione della resina, è stato comunque necessario coadiuvarsi con un approccio di tipo *trial and error* ed una serie di caratterizzazioni meccaniche dei pannelli realizzati al fine di constatare la bontà del processo di infiltrazione.

Precedentemente a questa fase, è stata effettuata una caratterizzazione della cinetica di cura della resina RTM6 ed una sperimentazione reologica.

Per quel che riguarda la caratterizzazione cinetica, i primi dati hanno rilevato una forte corrispondenza con un'altra caratterizzazione reperita in letteratura; si è scelto, perciò, di utilizzare il modello cinetico ivi proposto, piuttosto che continuare la sperimentazione in quel senso.

La conclusione tratte dalla seguente ricerca è che il metodo di monitoraggio on-line del flusso mediante l'utilizzo di sensori in fibra ottica è risultato un metodo poco invasivo e sostanzialmente preciso.

Ulteriori caratterizzazioni ed un parallelo sviluppo del software di modellazione del flusso di resina possono portare all'identificazione dei parametri di processo ottimali nell'ambito dei processi di produzione di tipo *liquid molding*, permettendo, così, di ottimizzare set-up per la

realizzazione di pezzi di geometria anche complessa con un notevole risparmio del tempo di ottimizzazione.

Quindi, tale ricerca si pone, come base, per ulteriori caratterizzazioni di preforme (anche di geometria più complessa) al fine di ottimizzare set-up nell'ambito della tecnologia VARTM per la realizzazione di strutture di geometria complessa (ad esempio stringers per l'industria automatica) e strutture di tipo sandwich mediante un'unica fase di infiltrazione.

BIBLIOGRAFIA

1. V.Antonucci, M.Giordano, L.Nicolais, Liquid molding Processes
2. K.D. Potter, Composites part A, 1999, 30, 619
3. G.C. Sharpless, Advanced composite materials: new developments and applications Conference proceedings, Detroit, Michigan, 1991
4. T.R. McCaffrey, Z.Z. Zguris, Y.G. Durant. *Low Cost Mold Development for Prototype Parts Produced by Vacuum Assisted Resin Transfer Molding (VARTM)*. unh.edu communications
5. C. Zhang. *Science-Based Process Development of RTM and VARTM*. NSF IUCRC Workshop on affordable composite materials
6. J.Randall Savre. *Vacuum-Assisted Resin Transfer Molding (VARTM) Model Development, Verification, and Process Analysis*. PhD Thesis Virginia Polytechnic Institute and State University.
7. C.Williams, J. Summerscales, S.Groove. *Resin Infusion under flexible tool (RIFT): a review*. Composites Part A27A (1996).
8. J.S. Tate, A. D. Kelkar, J. Rice. *Feasibility Study of Vartm manufacturing of carbon biaxial braided composites using Epon 9504 Epoxy resin system*. ncat.edu 2003
9. SP Systems Composite Engineering Materials Guide to Composites
10. S. Bickerton, H.C. Statfeld, K.V. Steiner, S.G. Advani. *Design and application of actively controlled injection schemes for Resin Transfer Molding*. Composites Science and Technology 61 (2001) 1635-1637
11. M.Hintermann. *Composite Processing Technologies for Railway Applications* . Alcan Airex Composites publications.
12. B.W. Grimsley, P. Hubert, X. Song, R. J. Cano, A.C.Loos, R.B. Pipes. *Flow compaction during the vacuum assisted resin transfer molding process*. NASA publications (2001)
13. F.Y.C. Boey, C.Y. Liu. *Vacuum injection moulding process for fibre reinforced composites* Experimental Techniques March/April 1991 48-50

14. G. Marsh. *Resin Film Infusion- Cost reducer*. Reinforced Plastics February 2002
15. R. J. Day, P.A. Lovell, A.A. Wazzan. *Toughened carbon/epoxy composites made by using core/shell particles*. Composites Science and Technology 61 (2001) 41-56
16. N.R.L. Pearce, J. Summerscales. *The compressibility of a reinforcement fabric*. Composites Manufacturing 1991, 6(1), 15-21
17. T.J. Wang, C.H. Wu, L.J. Lee. *In plane permeability measurement and analysis in liquid composite molding*. Polymer composites 1994; 15(4):278-288.
18. J.R. Weitzenbock, R.A. Sheno, P.A. Wilson. *Radial flow permeability measurement*. Composites Part.A, 30, Applied Science and manufacturing, (1999). 781-813.
19. M.J. Buntain, S. Bickerton. *Compression flow permeability measurement: a continuous technique*. Composites: Part A, Applied Science and manufacturing 34 (2003), 475-480
20. T. Stoven, F. Weyrauch, P. Mitschang and M. Neitzel. *Continuous monitoring of 3-D resin flow through a fibre preform*. Composites: Part A, Applied Science and manufacturing 34 (2003), 445-457
21. L. Ding, C. Shih, Z. Liang, C. Zang, B. Wang. *In situ measurement and monitoring of whole field permeability profile of fiber preform for liquid composite molding processes*. Composites: : Part A, Applied Science and manufacturing 34 (2003), 779-789.
22. K. Hoes, D. Dinescu, H. Sol, M. Vanuhele, R. Parnas, Y. Luo and I. Verpoest. *New set-up for measurement of permeability properties of fibrous reinforcement for RTM* . Composites: Part A, 33 (2002), 959-969
23. R.Mathur, S.G. Advani, R.S. Parnas, F.K. Fink. *Evanescent wave fluorescence fiber optic flow sensor for resin transfer molding*. Proceedings of the 29TH International Sampe Technical Conference P. 42-52, October 1997.
24. Hexcel Composites *RTM6 Data Sheet*.
25. Air TechTM. *Data Sheet*.
26. P.I. Karkanis. *Cure Modelling and Monitoring of Epoxy-Amine Resin System*. PhD Thesis, Cranfield University, 1997.
27. P.G. Babayevski, J.K. Gillham, in Journal of Applied Polymer and Science, 17, 2067, 1972
28. G. Wisanrakkit, J.K. Gillham, in Journal of Coatings Technology, 62, 35, 1991.

29. T. Ozawa, T. Sunose, T. Kaneko. *Historical Review On Research Of Kinetics in Thermal-Analysis And Thermal Endurance of Electrical Insulating Materials*. Journal of Thermal Analitical, 44, 295, 1995.
30. R.E. Lyon. *An Integral Method of NonIsothermal Kinetic Analysis*. Thermochim. Acta, 297, 117, 1997.
31. J.M. Salla, X. Ramis. *Comparative Study of the Cure Kinetics of an Unsaturated Polyester Resin Using Different Procedures*. Polymers Engineering and Science, 36, 835, 1996.
32. J.M. Kenny. *Determination of Autocatalytic Kinetic Model Parameters Describing Thermoset Cure*. Journal of Applied Polymer Science, 51, 761, 1994.
33. P.L. Chiou, A. Letton. *Modelling the Chemeorheology of an Epoxy Resin System Exhibiting Complex Curing Behaviour*. Polymer, 33, 3925, 1992.
34. J. Mijovic, C.H. Lee. *Modeling ofChemeorheology of Thermoset Cure by Modified WLF Equation*. Journal of Applied Polymer Science, 37, 889, 1989
35. J. Mijovic, C.H. Lee. *A comparison of chemorheological Models fot Thermoset Cure*. Journal of Applied Polymer Science, 38, 2155, 1989
36. I. Crivelli Visconti. Materiali non convenzionali. Appunti del corso.
37. V. Antonucci, M. D'Antonio, M. Giordano, A. Manferlotti, L. Nicolais. *Optimization of the V.A.R.T.M. Technology for the Manufacturing of Composite Structures*. Aidic.it/icheap7
38. V. Antonucci, M. Giordano, L. Nicolais, A. Calabrò, A. Cusano, A.Cutolo and and S. Inserra. *Resin flow monitoring during resin film infusion process*. Journal of Materials Processing Tecnology 143-144 (2003), 687-692.
39. M. Born and E. Wolf, Oxford Pergamon Press UK. Chapter VII. 1975.
40. T. Luthy , P. Ermanni. Polymer Composites, 24, 2. 2003.
41. J.P. Dunkers, J.L. Lehnart, S.R. Kueh, J.H. Van Zanten, S.G. Advani, R.S.Parnas. *Fiber optic flow and cure sensing for liquid composite molding*. Optics and Lasers in Engineering 35 (2001) 91-104
42. Y. Luo, I. Verpoest, K. Hoes, M. Vanhuele, H. Sol, A. Cardon. *Permeability measurement of textile reinforcement with several test fluids*. Composites Part.A 32, Applied Science and manufacturing, (2001).

43. E.J. Carter, A.W. Fell, P.R. Griffin and J. Summerscales. *Data validation procedures for the automated determination of the two-dimensional permeability tensor of a fabric reinforcement*. Composites Part A 27A, Applied Science and manufacturing (1996).
44. M.Y. Lin. *A Finite Element Simulation of Resin Transfer Molding*, PhD. University of California, 1998.
45. J.R. Weitzenbock, R.A. Shenoi, P.A. Wilson. Composites: Part A, 20, 321, 1998
46. J.R. Weitzenbock, R.A. Shenoi, P.A. Wilson. Composites: Part A, 20, 159, 1998
47. A.C. Loos, D. Rattazzi and R.C. Batra. *A 3-D model of the Rein Film Infusion process*. March 2001
48. R.Faiz. 28TH International SAMPE Technical Conference, Nov 04-07, 1996, Seattle, WA, pp.381-392
49. R. Lopez-Anido, S. Fifield. *Experimental Methodology for Embedding Fiber Optic Strain Sensors in Fiber Reinforced Composites Fabricated by the VARTM/SCRIMP*. Process Structural Health Monitoring 2003
50. B. Qi, J. Raju, T. Kruckenberg, R. Stanning. *A resin fillm infusion process for manufacture of advanced composite structures*. Composite Structures 47 (1999) 471-476.
51. J. Summerscales. *A model for the effect of fibre clustering on the flow rate in resin transfer molding* . Composites manufacturing (1993).
52. G.Advani, T.Brushke, R.S. Parnas. *Resin Transfer Molding Flow Phenomena in Polymeric Composites*. Composites Materials Series, (1994), 10 (Flow and Rheology in Polymer Composites Manufacturing), 465–515.
53. A. Hammami, F.Trochu, R.Gauvin, S.Wirth, Journal of reinforced plastics and composites, 15, 552, 1996.
54. K.J. Ahn, J.C. Seferis, L.Letterman, Sampe Quaterly , 1, 3, 1990
55. S.H Ahn., W.I.Lee, G.S. Springer, Journal of Composite Materials, 29, 1995.